

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/140303 A2

(43) Fecha de publicación internacional
18 de octubre de 2012 (18.10.2012) **WIPO | PCT**

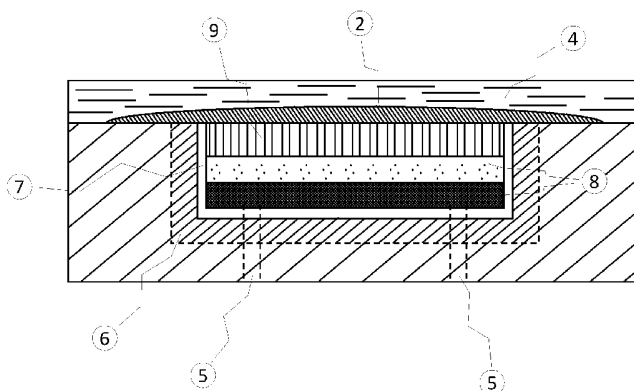
- (51) Clasificación Internacional de Patentes: Sin clasificar
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES2012/070249
- (22) Fecha de presentación internacional: 13 de abril de 2012 (13.04.2012)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad: P201130594 14 de abril de 2011 (14.04.2011) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **ROCA SANITARIO, S. A.** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS** [ES/ES]; C. Serrano 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **GONZÁLEZ-JUÁREZ, Fernando** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **DE ALBURQUERQUE SÁNCHEZ, Antonio Jorge** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, 08029, E-08029 Barcelona (ES).
- (74) Mandatario: **PONTI SALES, Adelaida**; C. Consell de Cent, 322, E-08007 Barcelona (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, (ES). **BALCELLS VILLANUEVA, Jordi** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **QUINTANA BARTUAL, Alberto** [ES/ES]; Av. Diagonal, 513, E-08029 Barcelona (ES). **CABALLERO CUESTA, Amador** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **PEITEADO LÓPEZ, Marco** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **JARDIEL RIVAS, María Teresa** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **VILLEGAS GRACIA, Marina Pilar** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). **CABALLERO CUESTA, Ángel** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: COMPOSITION OF AN ELECTRIC CONDUCTIVE PASTE THAT CAN BE CO-SINTERED AT HIGH TEMPERATURES AND THE INTEGRATION THEREOF INTO CERAMIC MATERIALS BASED ON PORCELAIN, STONWARE, PORCELAIN STONWARE OR THE LIKE

(54) Título : COMPOSICIÓN DE UNA PASTA CONDUCTORA ELÉCTRICA CO-SINTERIZABLE A ALTAS TEMPERATURAS Y SU INTEGRACIÓN EN MATERIALES CERÁMICOS EN BASE PORCELANA, GRES, GRES PORCELÁNICO O SIMILARES

FIG 3



(57) Abstract: The invention relates to a composition comprising between 70 and 0 wt. % of Pt, between 20 and 5 wt. % of C, and between 10 and 95 wt. % of WO₃ or WC in relation to the total weight of solids of the composition and an organic or aqueous-based vehicle, where said composition can be synthesised at a temperature higher than 1000°C, in particular higher than 1200°C. The invention also relates to a method for integrating said composition into a ceramic material based on porcelain, stoneware, porcelain stoneware and/or similar ceramics. The invention further relates to the capacitive sensor obtained with said composition on a strip made of a ceramic composition, and to the ceramic material comprising said composition or said sensor.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2012/140303 A2



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,

Publicada:

— *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))*

Comprende 70 a 0% en peso de Pt, 20 a 5% en peso de C y 10 a 95% en peso de WO₃ o WC respecto al peso total de sólidos de la composición y un vehículo orgánico o en base acuosa, donde dicha composición es capaz de ser sintetizada a una temperatura superior a 1000°C, en particular superior a 1200°C. También se refiere a un procedimiento para la integración de dicha composición en un material cerámico en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o cerámicas similares. La invención también se refiere al sensor capacitivo obtenido con dicha composición sobre una cinta de composición cerámica y al material cerámico que integra dicha composición o dicho sensor.

COMPOSICIÓN DE UNA PASTA CONDUCTORA ELÉCTRICA CO-SINTERIZABLE A ALTAS TEMPERATURAS Y SU INTEGRACIÓN EN MATERIALES CERÁMICOS EN BASE PORCELANA, GRES, GRES PORCELÁNICO O SIMILARES

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición conductora eléctrica en forma de pasta co-sinterizable con materiales cerámicos en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o cerámicas similares.

La invención también se refiere a la utilización de dicha composición conductora en forma de pasta en la fabricación de sensores capacitivos y a la integración de dichos sensores capacitivos en dichos materiales cerámicos.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La funcionalización de elementos cerámicos con aplicaciones tradicionales pasa en muchos casos por la integración en la cerámica de otros elementos con capacidad de generar respuestas funcionales frente a determinadas situaciones o estímulos externos. Por aplicaciones tradicionales se entienden pavimentos, revestimientos, elementos sanitarios y/o similares constituidos por materiales cerámicos esmaltados en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o otras cerámicas similares. La integración de elementos funcionales implica el empleo de materiales que puedan ser incorporados en el procesamiento estándar de estos materiales cerámicos con aplicaciones tradicionales antes de su sinterización, para después co-sinterizarlos a elevadas temperaturas sin alterar las solicitaciones mecánicas, químicas y estéticas finales de la pieza cerámica esmaltada, pero dotándole de una respuesta funcional.

En general, los elementos conductores se incorporan al elemento cerámico en forma de pastas eléctricamente conductoras. Estas pastas, constituidas por al menos un vehículo orgánico o acuoso y un polvo metálico o semiconductor, se aplican sobre los elementos cerámicos mediante técnicas de impresión, serigrafía, aerografía o similares, conformando un material conductor con un determinado diseño y/o una determinada configuración. Sin embargo, a menudo, el material conductor empieza a contraer a temperaturas inferiores a las necesarias para sinterizar la cerámica y en consecuencia aparece una diferencia en la contracción entre ambos materiales que se

traduce en la formación de grietas, excesivas contracciones o aparición de burbujas.

Así, la patente americana US2009272566 trata de evitar los problemas de co-sinterización entre elementos cerámicos y elementos conductores mediante la utilización de sustratos cerámicos multicapa. Dicha patente describe un método de
5 fabricación de una pasta conductora en cuya composición se utilizan partículas de polvo metálico, un vehículo orgánico, una frita de vidrio y un componente inorgánico. La frita de vidrio y el componente inorgánico tienen la función de controlar el proceso de sinterización de las partículas de polvo metálico lo que permite acercar el comportamiento de contracción de los elementos cerámicos con el de los elementos
10 conductores.

Por otro lado, la patente US2009011201 describe una pasta conductora que lleva incorporada en su composición partículas de polvo metálico de Ag y Pd con un tamaño de partícula fino y controlado, teniendo estas partículas la función de controlar el proceso de sinterización del elemento conductor, lo que permite ajustar su
15 comportamiento de contracción al de los elementos cerámicos.

Sin embargo, las composiciones de pastas conductoras de dichas patentes americanas US2009272566 y US2009011201 están limitadas a una co-sinterización con cerámicas que sólo requieran temperaturas inferiores a 1000°C para así evitar un estrés en la zona de contacto entre ambos materiales y, en consecuencia, la aparición
20 de defectos estructurales, grietas o incluso el despegado o la delaminación del conjunto.

Aunque, en el estado de la técnica se han utilizado elementos cerámicos multicapa y elementos conductores, éstos han sido para componentes electrónicos o dispositivos cerámicos de tamaño reducido cuyos comportamientos de contracción
25 durante la co-sinterización son menores debido también al tamaño menor de las piezas obtenidas.

Por lo tanto, todavía no se han resuelto los problemas de contracción en la integración de elementos conductores en el campo de las cerámicas con aplicaciones tradicionales en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares en el cual se
30 trabaja con piezas de gran tamaño y volumen. También quedan todavía por resolver los problemas derivados de la co-sinterización de un material conductor con materiales cerámicos que requieran temperaturas superiores a 1.200°C para su sinterización.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

El objetivo de la presente invención es resolver los inconvenientes mencionados del estado de la técnica.

5 La invención tiene por objeto, en un primer aspecto, proporcionar una composición conductora en forma de pasta capaz de ser co-sinterizada con materiales cerámicos en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o cerámicas similares a temperaturas superiores a 1200°C.

10 La invención también proporciona, en un segundo aspecto, un procedimiento con dos variantes para la integración de dicha composición conductora en forma de pasta en un material cerámico en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o cerámicas similares.

Todavía otro aspecto de la presente invención es proporcionar un sensor capacitivo con la composición conductora en forma de pasta de acuerdo con el primer
15 aspecto de la invención sobre una cinta flexible de composición cerámica.

Y finalmente, en otro aspecto, la invención proporciona un material cerámico en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o cerámicas similares que integra dicha composición conductora en forma de pasta o dicho sensor capacitivo.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para mayor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unas figuras en las que, esquemáticamente y sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

25 En dichas figuras, la figura 1 muestra una zona de rebajado 1 en una parte de la pieza de material cerámico.

La figura 2 muestra una realización de la invención, donde 1 indica la zona de rebajado en una parte de la pieza de material cerámico; 2 (2a y 2b) una capa de material refractario respecto al esmalte; 3 indica una capa de la composición
30 conductora en forma de pasta según un aspecto de la invención; 4 indica una capa de esmalte o vidriado; y 5 indica los orificios internos para conexiones con un sensor capacitivo diseñado con la composición conductora en forma de pasta.

La figura 3 muestra una realización de la invención, donde 1 indica la zona de rebajado en una parte de la pieza de material cerámico; 6 indica una capa de un
35 agente impermeabilizante; 7 indica una capa de un agente adhesivo; 8 indica una cinta

de composición cerámica que porta la composición conductora en forma de pasta según un aspecto de la invención; 9 indica una capa de material de relleno; 4 indica una capa de esmalte o vidriado; y 5 indica los orificios internos para conexiones con un sensor capacitivo diseñado con la composición conductora en forma de pasta sobre la
5 cinta de composición cerámica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la invención proporciona una composición
10 conductora en forma de pasta que comprende un polvo metálico que es Pt y una carga cerámica como componente inorgánico que consiste en WO_3 y un precursor de C.

El carburo de wolframio, WC, presenta una conductividad eléctrica en el orden de la del platino (entre 1 y 2×10^{-7} ohm·m). Sin embargo, su empleo directo presenta un aspecto problemático como es su oxidación a partir de $600^\circ C$. Este
15 problema puede controlarse generando una atmósfera reductora “in situ” durante la etapa de tratamiento térmico mediante el uso de un precursor de C. Por ejemplo, a partir de una mezcla de carburo de wolframio WC, y grafito, C, se puede conservar una proporción de WC que se mantiene gracias al entrono local reductor.

En la mezcla, el grafito mantiene el carburo de wolframio WC. Durante el
20 calentamiento a temperaturas por encima de $1000^\circ C$ - la presencia de exceso de grafito ayuda a evitar la posterior oxidación del WC.

La composición conductora en forma de pasta puede contener diferentes precursores de W y de C, en particular puede prepararse la siguiente composición:
25 0 a 70 % en peso de Pt,
hasta 20 % en peso de C o un precursor de C y
10 a 95% en peso de WC o WO_3
respecto al peso total de sólidos de la composición y un vehículo orgánico o en base acuosa, donde dicha composición se puede balancear para ser sinterizada a
30 una temperatura superior a $1000^\circ C$, en particular, superior a $1200^\circ C$.

El vehículo orgánico o en base acuosa proporciona el medio adecuado para obtener una composición conductora en forma de pasta y de fácil aplicación sobre el material cerámico.

Preferiblemente, la composición conductora en forma de pasta comprende:
35 30 a 50 % en peso de Pt,

5 a 10 % en peso de C o un precursor de C y

65 a 40 % en peso de WC o WO₃

respecto al peso total de sólidos de la composición y un vehículo, que puede ser agua o un líquido orgánico. En la presente invención por vehículo orgánico o
5 en base acuosa se entiende un disolvente polar o apolar tal como etanol, metil etil cetona, acetona, benceno cualquier mezcla de ellos o agua y se añade a la composición hasta obtener un pasta capaz de ser aplicada por serigrafía, aerografía, tampografía, chorro de tinta o cualquier otra técnica de impresión al alcance de un conocedor en la materia.

10 De esta manera, con la invención se consigue una composición conductora eléctrica en forma de pasta para su aplicación y capaz de soportar temperaturas superiores a 1000°C, en particular superiores a 1200°C, lo que permite su integración en materiales cerámicos en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o cerámicas similares que generalmente requieren temperaturas superiores a 1.200°C para su
15 sinterización.

La composición conductora en forma de pasta según la invención supera los problemas relativos a la diferencia de comportamiento de contracción entre el material conductor y los materiales cerámicos en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares para aplicaciones tradicionales. Así, durante la etapa de sinterización, se
20 evita un estrés en la zona de contacto entre ambos materiales y, en consecuencia, la aparición de defectos estructurales, grietas o incluso el despegado o la delaminación del conjunto.

Todo ello se debe a la combinación y proporciones de los diferentes componentes de la composición conductora.

25 Los autores de la presente invención han encontrado que el platino, Pt, como polvo metálico, permite obtener pastas con elevada conductividad eléctrica y una buena estabilidad térmica y química para soportar las elevadas temperaturas de tratamiento térmico que requieren las cerámicas tradicionales. Con la utilización del platino se catalizan las reacciones y no presenta problemas relativos a la
30 compatibilidad química después de su co-sinterización con las cerámicas tradicionales.

Con la utilización de la carga cerámica en la composición se superan los problemas de compatibilidad física durante la co-sinterización del platino con las cerámicas tradicionales y, por lo tanto, la adición de la carga cerámica evita la aparición de discontinuidades en la capa de pasta conductora aplicada y de grietas en
35 las proximidades de la interfase metal-cerámica.

La combinación de los componentes en la composición conductora de la invención reduce sustancialmente las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre los materiales cerámicos y el platino y, en consecuencia, se aproximan al máximo los comportamientos de contracción de ambos materiales, cerámica y
5 elemento conductor, durante el tratamiento térmico a temperaturas de co-sinterización superiores a 1000°C, en particular, superiores a 1.200°C.

Ventajosamente, la carga cerámica es WC o WO₃ y grafito, C, o un precursor de C, que durante el tratamiento de co-sinterización con la cerámica mantiene estable el carburo de wolframio, también denominado carburo de tungsteno,
10 WC, que reúne los requisitos de compatibilidad y refractariedad deseados y además presenta una conductividad eléctrica en el orden de la del platino (entre 1 y 2x10⁻⁷ ohm.m).

Los autores de la presente invención han encontrado que la adición de tungsteno en volumen, en la composición no permite obtener los mismos resultados de
15 conductividad que con WC, WO₃ y C en exceso, ya que el W incluso en presencia de grafito genera defectos macroscópicos..

Por lo tanto, la invención proporciona una composición conductora capaz de ser co-sinterizada a elevadas temperaturas, superiores a 1000°C, con materiales cerámicos esmaltados en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares para
20 aplicaciones tradicionales, sin alterar su proceso de fabricación, ni sus características mecánicas, químicas y estéticas.

También ventajosamente, la composición conductora según la invención presenta elevada conductividad eléctrica, elevada estabilidad térmica y química y una buena compatibilidad química y física entre los materiales cerámicos.

25 La presente invención también tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la integración de dicha composición conductora en forma de pasta en materiales cerámicos en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares para aplicaciones tradicionales.

Así, la invención proporciona un procedimiento para la integración de la
30 composición conductora en forma de pasta en materiales cerámicos con dos variantes. Por un lado, se proporciona la aplicación de dicha composición conductora en forma de pasta directamente en el material cerámico y, por otro lado, se proporciona la aplicación de dicha composición conductora en forma de pasta, primero, sobre una cinta de composición cerámica y, después, la incorporación de dicha cinta en el
35 material cerámico.

Con dichos procedimientos se consigue dotar de características funcionales a los materiales cerámicos para aplicaciones tradicionales sin alterar el propio proceso de fabricación de los materiales cerámicos, ni las sollicitaciones mecánicas, químicas y estéticas de los mismos.

5 Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento para la integración de la composición conductora en forma de pasta en un material cerámico en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares para aplicaciones tradicionales que comprende:

i) preparación de una zona del material cerámico (1) donde se desea añadir
10 la composición conductora en forma de pasta según la invención;

ii) aplicación de una capa de material refractario respecto al esmalte (2a) sobre dicha zona del material cerámico (1) para aislar la composición conductora en forma de pasta del material cerámico;

iii) aplicación de la composición conductora en forma de pasta (3) sobre el
15 material refractario con el diseño deseado de un sensor capacitivo;

iv) aplicación de una nueva capa de material refractario respecto al esmalte (2b) para aislar la composición conductora en forma de pasta del esmalte o vidriado de aplicación posterior;

v) aplicación de esmalte o vidriado (4) en toda la zona del material
20 cerámico (1), y

vi) co-sinterización del conjunto a una temperatura superior a 1000°C, en particular superior a 1200°C.

Después de cada etapa es preferible dejar secar el conjunto a una
25 temperatura no superior a 60°C. La aplicación del material refractario puede realizarse por pintado o por cualquier otra técnica al alcance de un conocedor en la materia. La aplicación de la composición conductora en forma de pasta puede realizarse por serigrafía, aerografía, tampografía, chorro de tinta o cualquier otra técnica de impresión al alcance de un conocedor en la materia.

30 La utilización de dicha capa de material refractario entre la cerámica base y la composición conductora en forma de pasta, así como entre la composición conductora en forma de pasta y el esmalte o vidriado tiene por objeto minimizar la interacción de la composición conductora en forma de pasta debido a la elevada reactividad química que éste posee con las cerámicas tradicionales, es decir, las
35 cerámicas en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares, así como con el

esmalte que recubre dichas cerámicas.

Alternativamente, el procedimiento para la integración de la composición conductora en forma de pasta en un material cerámico en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares para aplicaciones tradicionales comprende:

- 5 i) preparación de una zona del material cerámico (1) donde se desea añadir la composición conductora en forma de pasta según la invención;
- ii) aplicación de un agente impermeabilizante (6), seguido de la aplicación de un agente adhesivo (7);
- iii) pegado de una cinta de composición cerámica (8) que contiene la
10 composición conductora en forma de pasta diseñada a modo de un sensor capacitivo, con la cara de la composición conductora hacia abajo;
- iv) aplicación de un material de relleno (9) para obtener una superficie regular y uniforme antes de la aplicación del esmalte o vidriado;
- v) aplicación de esmalte o vidriado (4) en toda la zona del material
15 cerámico (1), y
- vi) co-sinterización del conjunto a una temperatura superior a 1000°C, en particular, superior a 1200°C.

Por preparación de la zona del material cerámico (1) donde se desea añadir la composición conductora en forma de pasta según la invención se entiende realizar
20 un rebajado en una zona del material cerámico a forma de cajetín con una profundidad tal que permita la adición de las capas de los distintos materiales con o sin cinta cerámica de manera que la última capa de esmalte deje dicha zona (1) al mismo nivel de superficie que el resto de la pieza de material cerámico. Puede obtenerse dicho rebajado, por ejemplo, mediante el colado de una pieza de material cerámico en un
25 molde con la forma inversa y medidas del rebajado o cajetín deseadas o, por ejemplo, puede obtenerse por mecanizado directo del material cerámico. La preparación de dicha zona (1) también incluye el troquelado de los orificios (5) en las posiciones que se deseen para incorporar conexiones al sensor.

La aplicación del agente impermeabilizante, el agente adhesivo o el
30 material de relleno puede realizarse por pintado o cualquier otra técnica al alcance de un conocedor en la materia.

Preferiblemente, dicho agente impermeabilizante es de tipo polimérico hidrosoluble y tiene la función de evitar que el agente adhesivo aplicado posteriormente sea absorbido rápidamente por el material cerámico con lo que la
35 aplicación del agente adhesivo no realizaría la función de pegado de la cinta de

composición cerámica. Preferiblemente, dicho agente adhesivo es una pasta de porcelana.

El material de relleno se utiliza con el fin de obtener una superficie uniforme y regular antes de la aplicación del esmalte. Preferiblemente, dicho material
5 de relleno debe ser capaz de absorber agua y está formado por una pasta cerámica con un ligante orgánico o está formado por una pasta a base de porcelana con un esmalte.

Dicho sensor capacitivo se diseña con la composición conductora en forma de pasta según la invención sobre una cinta de composición cerámica. La composición conductora en forma de pasta se aplica sobre la cinta cerámica mediante técnicas de
10 impresión tales como serigrafía, aerografía, tampón-grafía, chorro de tinta o cualquier otra técnica adecuada para dicho fin.

Puesto que la cinta cerámica tiene el diseño del sensor capacitivo en una de las caras, dicha cinta debe pegarse con la cara que tiene el diseño hacia abajo, es decir, de manera que el sensor capacitivo pueda tomar medidas de la variación de la
15 capacitancia en la cara vista del material cerámico.

Preferiblemente, el diseño de dicho sensor capacitivo comprende dos electrodos, pistas de conexión y al menos dos placas del sensor dispuestas sobre una superficie. Ventajosamente, la existencia de un sensor capacitivo obtenido con la composición conductora en forma de pasta según la invención en una cinta de
20 composición cerámica e integrado en un material cerámico permite detectar la variación de la capacitancia entre las placas del sensor capacitivo con la consiguiente diferencia de potencial que puede traducirse en una señal de encendido o apagado a modo de interruptor de cualquier otro elemento conectado.

Así pues, es también objeto de la presente invención un sensor capacitivo
25 obtenido con la composición conductora en forma de pasta según la invención sobre una cinta de composición cerámica.

También, la integración de la composición conductora en forma de pasta según la invención con el diseño deseado de un sensor capacitivo con la subsiguiente co-sinterización del conjunto a una temperatura generalmente superior a 1200°C es
30 objeto de la invención.

Así, con la invención también se proporciona una composición que permite la fabricación de cerámicas inteligentes en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares. La integración de la composición conductora en forma de pasta en un material cerámico permite el diseño de sensores en el material cerámico con funciones
35 tales como abrir o parar el agua de un grifo, por citar un ejemplo.

Con dichos procedimientos se consigue dotar de características funcionales a los materiales cerámicos para aplicaciones tradicionales sin alterar el propio proceso de fabricación de los materiales cerámicos, ni las sollicitaciones mecánicas, químicas y estéticas de los mismos

5

ENSAYOS DE LOS COMPONENTES DE LA COMPOSICIÓN

La composición conductora de la presente invención comprende 70 a 0% en peso de Pt, 20 a 5% en peso de C y 10 a 95% en peso de WO_3 respecto al peso total de sólidos de la composición y un vehículo orgánico o en base acuosa. La variación en los porcentajes de los componentes de la composición permite variar controladamente la conducción eléctrica de la composición conductora.

Los autores de la presente invención realizaron ensayos de los componentes de la composición encontrando que cuando la cantidad de platino, Pt, en la composición era superior al 70% en peso se observó la aparición de problemas de discontinuidades y generación de grietas entre la composición conductora y el material cerámico. Por otro lado, la reducción de platino en la mezcla $WO_3 + C$ produjo un aumento de la resistividad de la composición conductora, siguiendo siendo recomendable para el registro de señal eléctrica la presencia de Pt.

También se observó que cuando la cantidad de C en la composición conductora en forma de pasta de la presente invención fue superior al 20% en peso, la cantidad de CO_2 gaseoso que se generaba durante el proceso de reducción en la reacción entre los componentes $Pt + WO_3 + C$ fue demasiado elevada y se tradujo en la generación de defectos, burbujas y poros, relacionados con una incompleta eliminación de los gases generados. Cuando la cantidad de C fue inferior a 5% en peso, la atmósfera reductora generada en el seno de la composición conductora en forma de pasta durante la sinterización fue insuficiente para provocar la reducción de WO_3 a WC.

Cuando la cantidad de WO_3 en la composición conductora en forma de pasta de la presente invención fue inferior al 10% en peso no se evitó la aparición de discontinuidades y la generación de grietas entre la composición conductora en forma de pasta y el material cerámico. Por el contrario, para una cantidad de WO_3 superior al 95% en peso la atmósfera reductora generada en el seno de la composición durante la sinterización sería insuficiente.

35

ENSAYOS DE RESISTIVIDAD

Se realizaron ensayos de resistividad de distintas composiciones de la pasta conductora según la presente invención, obteniéndose los resultados que se incluyen a 5 continuación.

Tabla. Resistencia eléctrica de las composiciones conductoras

Composición de la pasta conductora			Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
60 % Pt	35 % WO_3 -WC	5 % C	1×10^{-6}
50 % Pt	44 % WO_3 -WC	6 % C	4×10^{-6}
40 % Pt	55 % WO_3 -WC	5 % C	5×10^{-5}
35 % Pt	55 % WO_3 -WC	10 % C	6×10^{-5}
30 % Pt	65 % WO_3 -WC	5 % C	9×10^{-5}

10 EJEMPLOS

Ejemplo 1- Composición conductora en forma de pasta

En primer lugar, se homogeneizaron 0.6 g de Pt, 0.1 g de grafito y 1.3 g de 15 WO_3 en un mortero de ágata con unas gotas de acetona como vehículo orgánico. La composición que se describe en este ejemplo contiene 30% en peso de Pt, 65% en peso de WO_3 y un 5% en peso de C. Se preparó un total de 2 gramos de polvo metálico.

Sobre la mezcla homogeneizada de los componentes en polvo se añadieron 5 ml de acetona como vehículo y se agitó la mezcla durante 10 minutos con una varilla 20 de vidrio o plástico.

Seguidamente se procedió a la integración de la composición conductora en forma de pasta en el material cerámico.

Ejemplo 2 - Procedimiento sin cinta cerámica (Figura 2)

25

En una placa de material cerámico conformada con un rebajado (1) se practicaron dos orificios atravesándola por completo (5), los cuales sirvieron para incorporar conexiones con las que verificar la conductividad eléctrica de la

composición conductora en forma de pasta de la invención.

A continuación, sobre una zona de la superficie de la placa cerámica (1) se aplicó una capa de una pasta de material refractario respecto al esmalte (2a), tapando pero no rellenando los orificios realizados (5). El proceso fue rápido y sencillo y tras la
5 aplicación, el conjunto se dejó secar en una estufa a una temperatura de 60°C. Una vez seco el conjunto, sobre la capa de material refractario respecto al esmalte (2a) se aplicó una capa de la composición en forma de pasta conductora preparada (3). El conjunto se dejó secar nuevamente a 60°C.

A continuación, se cubrió por completo la capa de la composición en
10 forma de pasta conductora con una nueva capa de material refractario respecto al esmalte (2b). Finalmente, tras dejar secar esta última capa de material refractario a 60°C, se aplicó sobre ésta una capa de esmalte o vidriado (4), el cual se ha mantenido bajo agitación. Todo el conjunto se llevó a sinterización en un horno con el ciclo estándar para materiales cerámicos donde se supera la temperatura de 1200°C.

15 Seguido de la etapa de sinterización se observó que las características estéticas del producto cerámico esmaltado no se habían visto alteradas y se midió la conductividad de la composición conductora en forma de pasta integrada a través de los orificios practicados en la placa, obteniéndose valores comprendidos entre 10 y 20 ohm.m lo que demostró el éxito de la funcionalización de la placa cerámica en relación
20 con los aspectos de la presente invención.

Ejemplo 3 – Procedimiento con cinta de composición cerámica (Figura 3)

Inicialmente, en este ejemplo, se procedió de igual forma que en el ejemplo
25 anterior. En una placa cerámica conformada con un rebajado (1) se practicaron dos orificios atravesándola por completo (5), los cuales sirvieron para incorporar conexiones con las que verificar la conductividad eléctrica de la composición conductora en forma de pasta de la invención.

A continuación, sobre la zona de la superficie de la placa de gres (1) se
30 aplicó un agente impermeabilizante (disolución de carboximetilcelulosa en agua al 2%) seguido de la aplicación de un agente adhesivo (barbotina de porcelana). El proceso fue rápido y sencillo. Sobre el agente adhesivo se pegó la cinta de composición cerámica con el sensor capacitivo hacia abajo, presionando uniformemente sin dejar burbujas y, a continuación, se aplicó un material de relleno
35 formado por una mezcla de esmalte y barbotina de porcelana al 50% con el fin de

nivelar la superficie antes de la aplicación del esmalte o vidriado. Dicho material de relleno debe ser poroso para facilitar la fijación del esmalte.

Finalmente tras dejar secar el conjunto a 60°C, se aplicó una capa de esmalte o vidriado (4), el cual se ha mantenido bajo agitación. Todo el conjunto se
5 llevó a sinterización en un horno con el ciclo estándar para materiales cerámicos donde se supera la temperatura de 1200°C.

Seguido de la etapa de sinterización se observó que las características estéticas del producto cerámico esmaltado no se habían visto alteradas y se midió la conductividad de la composición conductora en forma de pasta integrada a través de
10 los orificios practicados en la placa de gres, obteniéndose valores comprendidos entre 10^{-5} - 10^{-7} ohm.m lo que demostró el éxito de la funcionalización de la placa cerámica en relación con los aspectos de la presente invención.

A pesar de que se ha descrito y representado una realización concreta de la
15 presente invención, es evidente que el experto en la materia podrá introducir variantes y modificaciones, o sustituir los detalles por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Composición conductora en forma de pasta que comprende:
0 a 70% en peso de Pt,
5 hasta 20 % en peso de C y
10 a 95% en peso de WC o WO₃ respecto al peso total de sólidos de la composición y un vehículo orgánico o en base acuosa, donde dicha composición es capaz de ser sinterizada a una temperatura superior a 1000°C.
2. Composición según la reivindicación 1 que comprende:
10 30 a 50 % en peso de Pt,
5 a 10 % en peso de C y
65 a 40 % en peso de WC o WO₃ respecto al peso total de sólidos de la composición y un vehículo orgánico o en base acuosa.
3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde
15 dicha composición es capaz de ser sinterizada a una temperatura superior a 1200°C.
4. Composición según la reivindicación 1 ó 3, donde dicho vehículo orgánico o en base acuosa es un disolvente polar o apolar.
5. Procedimiento para la integración de la composición conductora en forma de pasta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un material cerámico
20 en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares que comprende:
 - i) preparación de una zona del material cerámico (1) donde se desea añadir la composición conductora en forma de pasta;
 - ii) aplicación de una capa de material refractario respecto al esmalte (2a) sobre dicha zona del material cerámico para aislar la composición conductora en forma
25 de pasta del material cerámico;
 - iii) aplicación de la composición conductora en forma de pasta (3) sobre el material refractario con el diseño deseado de un sensor capacitivo;
 - iv) aplicación de una nueva capa de material refractario respecto al esmalte (2b) para aislar la composición conductora en forma de pasta del esmalte o vidriado
30 posterior;
 - v) aplicación de esmalte o vidriado (4) en toda la zona del material cerámico (1), y
 - vi) co-sinterización del conjunto a una temperatura superior a 1200°C.
6. Procedimiento para la integración de la composición conductora en
35 forma de pasta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un material cerámico

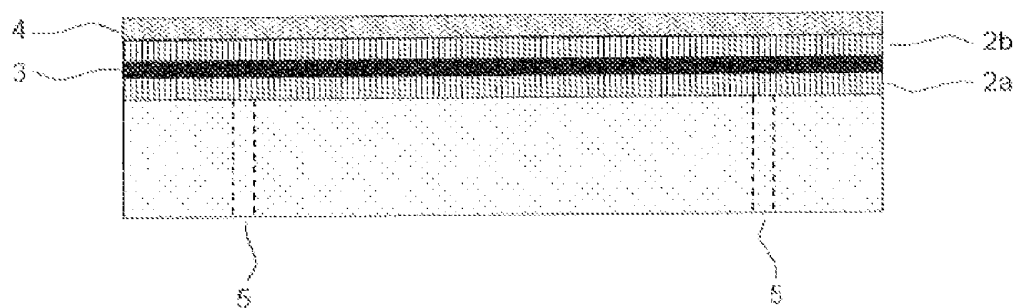
en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o similares que comprende:

- i) preparación de una zona del material cerámico (1) donde se desea añadir la composición conductora en forma de pasta;
 - ii) aplicación de un agente impermeabilizante (6), seguido de la aplicación
5 de un agente adhesivo (7);
 - iii) pegado de una cinta de composición cerámica (8) que contiene la composición conductora en forma de pasta diseñada a modo de un sensor capacitivo, con la cara de la composición conductora hacia abajo;
 - iv) aplicación de un material de relleno (9) para obtener una superficie
10 regular y uniforme antes de la aplicación del esmalte o vidriado;
 - v) aplicación de esmalte o vidriado (4) en toda la zona del material cerámico (1), y
 - vi) co-sinterización del conjunto a una temperatura superior a 1200°C.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde dicho agente
15 impermeabilizante es de tipo polímero hidrosoluble.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, donde dicho agente adhesivo es una pasta cerámica.
9. Procedimiento según la reivindicación 6, donde dicho material de relleno es una pasta cerámica con un ligante orgánico o una pasta cerámica con un
20 esmalte.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, donde la aplicación de cada material puede realizarse por serigrafía, aerografía, tampografía, chorro de tinta o cualquier otra técnica de impresión.
11. Sensor capacitivo obtenido a partir de la composición conductora en
25 forma de pasta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en una cinta de composición cerámica.
12. Material cerámico en base porcelana, gres, gres porcelánico y/o cerámicas similares que comprende integrado la composición conductora en forma de pasta según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIG 1



FIG 2



10

FIG 3

