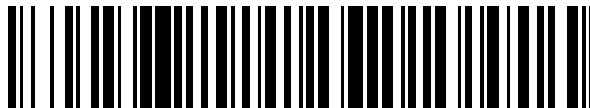


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 429**

51 Int. Cl.:

C03C 8/16 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2009 E 09761695 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2294024**

54 Título: **Esmaltes y vehículos**

30 Prioridad:

10.06.2008 IT VA20080032

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.07.2013

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Via Piave, 18
21041 Albizzate , IT**

72 Inventor/es:

**CRESPI, STEFANO;
NAPPA, ALAN;
PRAMPOLINI, PAOLO y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 415 429 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Esmaltes y vehículos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a vehículos de pigmentos cerámicos, a tintas cerámicas y a un método para decorar cuerpos cerámicos verdes o cocidos mediante el uso de dichas tintas.

10 Las tintas cerámicas de la invención consisten principalmente en pigmentos cerámicos dispersados en vehículos a base de agua y glicoles y que contienen urea.

Antecedentes de la técnica

15 Los vehículos para pigmentos cerámicos (medios cerámicos) son fluidos que se usan en la preparación de tintas cerámicas para dispersar los pigmentos cerámicos, para regular su viscosidad, propiedades de flujo, y el comportamiento cohesivo de unión.

20 La mayoría de los productos manufacturados cerámicos tradicionales, tales como los azulejos y las baldosas, están fabricados de un cuerpo cerámico que confiere la forma y las propiedades mecánicas al objeto; el cuerpo cerámico tiene, en general, cierta porosidad y pobres cualidades estéticas.

25 Dicho cuerpo cerámico, que se define "verde" o, como alternativa, "cocido", si se cuece previamente, se recubre normalmente, a continuación, con una capa cerámica, denominada esmalte cerámico; el esmalte cerámico se sinteriza completamente por cocción, de tal manera que gana cualidades estéticas superficiales adecuadas y, al mismo tiempo, se convierte en una barrera a prueba de fluidos; como una cuestión de hecho, después de la cocción, el esmalte cerámico tiene normalmente cero porosidad y es, en general, resistente a la abrasión y al ataque de agentes químicos tales como los ácidos, bases y colorantes.

30 El acabado estético del material cerámico puede completarse mediante una fase de decoración, es decir, mediante la aplicación de materiales cerámicos sinterizables y de diversos colores (pigmentos cerámicos) que se aplican de acuerdo con un dibujo preciso (decoración).

35 La decoración puede aplicarse o sobre el cuerpo cerámico verde o cocido, en el que se ha colocado previamente el esmalte, o, en las denominadas decoraciones de tercera cocción, después de la cocción sobre el esmalte.

El vehículo cerámico de la invención es adecuado para la decoración de cuerpos cerámicos verdes o cocidos en los que el esmalte se haya colocado previamente.

40 Las principales técnicas de impresión usadas en la decoración tanto del sustrato cerámico verde como cocido son la serigrafía plana, la serigrafía rotativa y la decoración mediante rodillo de silicona (esta última comprende la impresión mediante rodillo grabado con láser, o "impresión por rotograbado", y la impresión mediante rodillo grabado en relieve, o "impresión de sellos de silicona"); la decoración mediante rodillo de silicona también se denomina rotograbado.

45 Todas estas técnicas de decoración requieren una serie de impresiones superpuestas, una para cada uno de los colores que componen el dibujo. Las tintas y vehículos cerámicos se formulan de acuerdo con el tipo de cuerpo cerámico al que se aplicarán (cerámica verde, cerámica cocida, esmalte sinterizado, vidrio, papel...) y de acuerdo con la técnica de aplicación (pincel, espátula, serigrafía, impresión por rotograbado...).

50 En la preparación de tintas cerámicas para las decoraciones por serigrafía o rotograbado de cuerpos cerámicos verdes o cocidos, se usan, en general, vehículos basados en mezclas de agua y glicoles, y que contienen normalmente aditivos, tales como los modificadores reológicos, aglutinantes y plastificantes.

55 Es importante para el usuario final que el vehículo sea estable, que proporcione tintas cerámicas estables y que las decoraciones tengan una buena definición.

Los vehículos basados en agua y glicoles poseen estos requisitos, pero también adolecen de algunos inconvenientes.

60 En particular, algunos de los glicoles usados con mayor frecuencia, el etilenglicol y el dietilenglicol, se etiquetan como sustancias perjudiciales.

65 Además, los glicoles son productos industriales derivados del aceite mineral, y se conoce bien que el suministro de petróleo en el mundo es limitado y el precio de los glicoles está sujeto a amplias fluctuaciones que en los últimos años se dirigen regularmente hacia un fuerte aumento.

Por lo tanto, sería ventajoso reducir la cantidad de glicoles en los vehículos cerámicos sin afectar adversamente a la estabilidad de las tintas cerámicas y a su rendimiento.

Descripción de la invención

5 Ahora se ha descubierto que los vehículos cerámicos basados en agua y glicoles que contienen hasta el 40% en peso de urea proporcionan tintas que permiten la realización de decoraciones que tienen una definición comparable o mejorada con respecto a las tintas obtenidas usando vehículos equivalentes en los que la urea se sustituye por el mismo porcentaje en peso de glicoles; además, las tintas cerámicas que comprenden los vehículos cerámicos de la presente invención muestran un tiempo de secado que es adecuado para las técnicas de decoración mencionadas anteriormente.

15 La urea es un producto industrial no nocivo de bajo coste que se usa en gran medida en la agricultura e incluso en los productos para el cuidado personal, tales como los jabones, dentífricos y detergentes.

La urea se conoce como un agente de retención de agua y se usa como tal en el campo de la impresión textil; también se cita como humectante para tintas de impresión de chorro de tinta de base acuosa.

20 En el campo de la cerámica, los documentos US 2.617.740 y US 2.748.093 describen composiciones sólidas no acuosas que contienen pequeños porcentajes de urea que se usan para la serigrafía a una temperatura muy por encima de la temperatura ambiente.

25 De nuevo en el campo de la cerámica, el documento BR PI0503487 desvela una composición en polvo que consiste esencialmente en una especie de agente fundente, aglutinante, espesante y de alisamiento, que se describe como un compuesto químico basado en agentes tensioactivos no iónicos, antiespumantes, conservantes, y urea; no se dice nada sobre la cantidad de urea usada, o sobre las ventajas relacionadas con su uso.

30 Hasta donde el solicitante sabe, la urea no se ha descrito en la literatura como una sustancia que pueda sustituir de manera eficaz una parte notable de glicoles en los vehículos cerámicos basados en agua y glicoles.

Descripción detallada

35 Por lo tanto, un objeto fundamental de la presente invención es un vehículo para pigmentos cerámicos que comprende:

- a. del 5 al 50% en peso, y preferentemente del 10 al 40% en peso, de urea;
- b. del 20 al 50% en peso, y preferentemente del 30 al 50% en peso, de agua;
- c. del 0 al 60% en peso, y preferentemente del 10 al 40% en peso, de uno o más glicoles.

40 Un objeto adicional de la presente invención es una tinta cerámica útil para la decoración por serigrafía de cuerpos cerámicos verdes o cocidos que consisten en 30 a 70 partes en peso de pigmentos cerámicos y en 70 a 30 partes de un vehículo cerámico que comprende:

- a. del 5 al 50% en peso, y preferentemente del 10 al 40% en peso, de urea;
- b. del 20 al 50% en peso, y preferentemente del 30 al 50% en peso, de agua;
- c. del 0 al 60% en peso, y preferentemente del 10 al 40% en peso, de uno o más glicoles.

De acuerdo con un aspecto adicional, la invención es un método para decorar cuerpos cerámicos verdes o cocidos, que comprende las etapas siguientes:

50 i. se prepara una tinta cerámica que consiste en el 30 al 70% en peso de pigmentos cerámicos y el 70 al 30% en peso de un vehículo cerámico que comprende:

- a. del 5 al 50% en peso, y preferentemente del 10 al 40% en peso, de urea;
- b. del 20 al 50% en peso, y preferentemente del 30 al 50% en peso, de agua;
- c. del 0 al 60% en peso, y preferentemente del 10 al 40% en peso, de uno o más glicoles.

- ii. se dispersa un esmalte sobre la superficie del cuerpo cerámico verde o cocido;
- iii. se crea la decoración por medio de serigrafía plana, o serigrafía rotativa, o rotograbado, usando una o más tintas de acuerdo con el punto i.;
- 60 iv. se cuece el sustrato obtenido a una temperatura comprendida entre 900 y 1250 °C durante 15-240 minutos.

Experimentalmente, se ha determinado que el uso de vehículos cerámicos que contienen urea también reduce las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) durante la cocción del cuerpo cerámico (como se sabe bien, los óxidos de nitrógeno se encuentran entre los principales contaminantes que se derivan de los procesos de combustión).

Este fenómeno representa una ventaja significativa adicional de la presente invención.

La reducción de NO_x se produce probablemente por el hecho de que, a una temperatura por encima de 300 °C, la urea reacciona con el vapor de agua dando amoníaco y CO₂, y que el amoníaco, a su vez, en presencia del oxígeno atmosférico puede transformar los óxidos de nitrógeno en N₂ y agua.

Los glicoles de los vehículos de la invención son glicoles solubles en agua que son líquidos en condiciones de temperatura y presión normales. Se seleccionan, preferentemente, entre el monopropilenglicol (MPG), dipropilenglicol (DPG), monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG), glicerina y polietilenglicol (PEG) que tienen un peso molecular por debajo de 500 daltons.

Los vehículos de la presente invención son fluidos con un aspecto homogéneo y una viscosidad, medida por medio de un reómetro Haake entre 0,1 y 1.000 seg⁻¹, comprendida entre 30 y 1000 mPa*s. La viscosidad del vehículo se elige de acuerdo con el tipo de técnica de impresión seleccionada para la decoración.

Los vehículos que tienen una baja viscosidad (30-100 mPa*s) y un comportamiento newtoniano o ligeramente pseudoplástico se usan cuando debe prepararse una tinta cerámica de impresión por rotograbado; los vehículos que tienen una mayor viscosidad (100-1.000 mPa*s), y un comportamiento más pseudoplástico se usan cuando debe prepararse una tinta cerámica para una serigrafía plana o rotativa. La viscosidad y la pseudoplasticidad se regulan, de acuerdo con lo que se conoce bien por los expertos en la materia, añadiendo un modificador reológico al vehículo cerámico.

El vehículo cerámico de la invención comprende, normalmente, del 0,10 al 10% en peso de un modificador reológico; los modificadores reológicos preferidos son polímeros naturales modificados, tales como la hidroxietilcelulosa y el hidroxipropil guar, y polímeros sintéticos, tales como los espesantes poliacrílicos.

Para la realización de la presente invención, también es posible usar mezclas de modificadores reológicos que tienen diferentes propiedades espesantes y diferente comportamiento reológico.

La preparación del vehículo de acuerdo con la invención puede realizarse siguiendo las técnicas habituales, es decir, preparando la mezcla de glicol/agua, añadiendo gradualmente la urea y el modificador reológico con agitación, añadiendo una base para desarrollar la viscosidad, si es necesario, y completando la preparación con la adición de los aditivos normalmente utilizados para la preparación de vehículos para pigmentos cerámicos; los vehículos de la presente invención pueden contener en realidad hasta el 10% en peso de uno o más aditivos entre los usados habitualmente, tales como agentes conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes, de nivelación, y así sucesivamente.

De acuerdo con un aspecto especialmente ventajoso, la preparación del vehículo puede realizarse a temperatura ambiente.

Además, la decoración mediante la técnica de serigrafía se realiza de manera ventajosa a temperatura ambiente.

Los pigmentos cerámicos útiles en las tintas cerámicas de la invención son materiales sinterizables sólidos, lo que significa que se transforman en cerámica durante el proceso de cocción; estos son óxidos, pigmentos, fritas, vidrios y otros materiales cerámicos; están en forma de partículas sólidas que tienen dimensiones que varían de 0,5 a 100 micrómetros.

Habitualmente, incluyen hierro, titanio, cromo, cinc, magnesio, aluminio, cobalto, y óxidos de cadmio, y silicatos de circonio y praseodimio.

La viscosidad promedio de las tintas, medida con un reómetro Haake entre 0,1 y 200 seg⁻¹, está entre 50 y 2000 mPa*s.

Ejemplos

Todas las viscosidades presentadas en el presente texto se midieron con un reómetro rotativo; las mediciones de viscosidad se realizaron mediante curvas de flujo a "velocidad de corte controlada" entre los intervalos especificados.

Ejemplo 1.

Preparación de vehículos.

Se prepararon 12 vehículos para pigmentos cerámicos (vehículos A1-A4, B1-B4, C1-C4).

Los vehículos con la misma letra (a modo de ejemplo A1-A4) son vehículos equivalentes en los que las partes aumentadas de glicol se sustituyen con urea.

ES 2 415 429 T3

Los vehículos se han preparado, en primer lugar, preparando la mezcla de agua/glicol/urea y aditivos, y, cuando se especifica, dispersando el agente espesante en la misma y potenciando la viscosidad mediante la adición de la base.

5 Las composiciones básicas de los vehículos se presentan en la tabla 1, en la que se indican los ingredientes y su dosificación (% en peso).

Tabla 1

Vehículo	Agua	DEG	MEG	DPG	Urea	MR ¹⁾	Base ⁴⁾	Ad. ²⁾
A1 ³⁾	para 100	-	30	40	-	-	-	0,1
A2	para 100	-	20	40	10	-	-	0,1
A3	para 100	-	10	40	20	-	-	0,1
A4	para 100	-	-	40	30	-	-	0,1
B1 ³⁾	para 100	-	50	-	-	3,2	0,55	1,0
B2	para 100	-	40	-	10	3,2	0,55	1,0
B3	para 100	-	30	-	20	3,3	0,65	1,0
B4	para 100	-	10	-	40	3,5	0,70	1,0
C1 ³⁾	para 100	40	-	-	-	8,0	1,5	4,0
C2	para 100	30	-	-	10	8,0	1,5	4,0
C3	para 100	20	-	-	20	8,2	1,7	4,0
C4	para 100	-	-	-	40	8,5	2,0	4,0
1) modificador reológico (espesante acrílico) 2) otros aditivos (agente conservante y antiespumante) 3) vehículo comparativo 4) 30% NaOH								

10 La viscosidad de los vehículos entre 0,1 y 500 seg⁻¹ a 30 °C se presenta en la tabla 1a, junto con su estabilidad una semana después de su preparación.

Tabla 1a

Vehículo	Viscosidad (mPa*s)	Estabilidad
A1 ³⁾	150	Buena
A2	126	Buena
A3	130	Buena
A4	135	Buena
B1 ³⁾	110	Buena
B2	100	Buena
B3	97	Buena
B4	106	Buena
C1 ³⁾	800	Buena
C2	750	Buena
C3	740	Buena
C4	801	Buena
3) Vehículo comparativo		

Ejemplo 2.

15 Preparación de las tintas cerámicas y las decoraciones cerámicas. Se prepararon 12 tintas cerámicas mezclando, mediante el uso de un molino, cada uno de los 12 vehículos preparados en el ejemplo 1 con una frita (Colorobbia TTB), en la proporción en peso indicada en la tabla 2 (la tinta PA1 se prepara a partir del vehículo A1, la tinta PA2 a

partir del vehículo A2, y así sucesivamente).

Tabla 2

Tintas	Vehículos	Partes en peso de vehículo	Partes en peso de fritada
PA1-PA4	A1-A4	100	70
PB1-PB4	B1-B4	100	120
PC1-PC4	C1-C4	100	80

5 La estabilidad y la viscosidad de las tintas preparadas de este modo se presentan en la tabla 3.

La viscosidad (Vp) es la viscosidad promedio en mPa*s medida usando un reómetro Haake a través de una curva de flujo entre 0,1 y 200 seg⁻¹ a 25 °C. Una tinta se considera "estable" si no presenta un fenómeno de separación o una formación de bultos cuando se almacena a temperatura ambiente durante 72 horas después de su preparación.

10 Las tintas estables se indican en la tabla 3 usando el símbolo +, las tintas no estables con el símbolo -.

Las tintas PA1-PA4 y PC1-PC4 se aplicaron mediante serigrafía plana en el cuerpo cerámico; las tintas PB1-PB4 se aplicaron mediante impresión por rotograbado en el mismo soporte.

15 Posteriormente, se determinaron el tiempo de secado (t de secado) de la decoración obtenida de este modo y, visualmente después del secado, la calidad de definición (D) de la propia decoración.

Los resultados se presentan en la tabla 3.

20

Tabla 3

Tinta	Vp	Estabilidad	t de secado	D
PA1*	800	+	17"	Buena
PA2	750	+	15"	Buena
PA3	730	+	15"	Buena
PA4	720	+	14"	Buena
PB1*	118	+	7' 22"	Buena
PB2	112	+	4' 18"	Buena
PB3	115	+	5' 18"	Buena
PB4	104	+	7' 22"	Buena
PC1*	1350	+	35"	Buena
PC2	1200	+	30"	Buena
PC3	1280	+	32"	Buena
PC4	1360	+	38"	Buena
*comparativo				

Los resultados muestran que todos los vehículos, preparados con porcentajes aumentados de urea, tienen un buen comportamiento reológico, estabilidad y aspecto, y funcionan bien.

25

REIVINDICACIONES

1. Vehículo para pigmentos cerámicos que comprende:
- 5 a. del 5 al 50% en peso de urea;
b. del 20 al 50% en peso de agua;
c. del 0 al 60% en peso de uno o más glicoles.
2. Vehículo para pigmentos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- 10 a. del 10 al 40% en peso de urea;
b. del 30 al 50% en peso de agua;
c. del 10 al 40% en peso de uno o más glicoles.
- 15 3. Vehículo para pigmentos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende hasta el 10% en peso de uno o más aditivos seleccionados a partir de conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes y agentes de nivelación.
4. Vehículo para pigmentos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 3, que consiste en:
- 20 a. del 10 al 40% en peso de urea;
b. del 30 al 50% en peso de agua;
c. del 10 al 40% en peso de uno o más glicoles;
d. del 0 al 10% en peso de uno o más aditivos seleccionados a partir de agentes conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes y de nivelación.
- 25 5. Vehículo para pigmentos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende del 0,1 al 10% en peso de uno o más modificadores reológicos.
- 30 6. Vehículo para pigmentos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 4, que consiste en:
- a. del 10 al 40% en peso de urea;
b. del 30 al 50% en peso de agua;
c. del 10 al 40% en peso de uno o más glicoles;
35 d. del 0 al 10% en peso de uno o más aditivos seleccionados a partir de agentes conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes y de nivelación;
e. del 0,1 al 10% en peso de uno o más modificadores reológicos.
7. Vehículo para pigmentos cerámicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una viscosidad Haake de 30 a 1.000 mPa*s de 01,1 a 1.000 s⁻¹.
- 40 8. Vehículo para pigmentos cerámicos de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el modificador reológico es hidroxietilcelulosa, hidroxipropil guar o un espesante poliacrílico.
- 45 9. Tinta cerámica que consiste en el 30 al 70% en peso de pigmentos cerámicos y el 70 al 30% en peso del vehículo cerámico de acuerdo con la reivindicación 1.
10. Tinta cerámica de acuerdo con la reivindicación 9 en la que el vehículo comprende:
- 50 a. del 10 al 40% en peso de urea;
b. del 30 al 50% en peso de agua;
c. del 10 al 40% en peso de uno o más glicoles.
11. Tinta cerámica de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el vehículo comprende hasta el 10% en peso de uno o más aditivos seleccionados a partir de agentes conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes y de nivelación.
- 55 12. Tinta cerámica de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el vehículo consiste en:
- 60 a. del 10 al 40% en peso de urea;
b. del 30 al 50% en peso de agua;
c. del 10 al 40% en peso de uno o más glicoles;
d. del 0 al 10% en peso de uno o más aditivos seleccionados a partir de agentes conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes y de nivelación.
- 65

13. Tinta cerámica de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el vehículo comprende del 0,1 al 10% en peso de uno o más modificadores reológicos.

14. Tinta cerámica de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el vehículo consiste en:

- 5
- a. del 10 al 40% en peso de urea;
 - b. del 30 al 50% en peso de agua;
 - c. del 10 al 40% en peso de uno o más glicoles;
 - d. del 0 al 10% en peso de uno o más aditivos seleccionados a partir de agentes conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes y de nivelación;
 - e. del 0,1 al 10% en peso de uno o más modificadores reológicos.
- 10

15. Método para decorar los cuerpos cerámicos verdes o cocidos, que comprende las etapas siguientes:

- 15
- i. se prepara una tinta cerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 14;
 - ii. se dispersa un esmalte sobre la superficie del cuerpo cerámico verde o cocido;
 - iii. se crea la decoración por medio de serigrafía plana, o serigrafía rotativa, o rotograbado, usando una o más tintas de acuerdo con el punto i.;
 - iv. se cuece el sustrato obtenido a una temperatura comprendida entre 900 y 1250 °C durante 15-240 minutos.