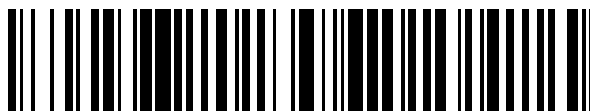


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 889**

51 Int. Cl.:

C03C 8/14 (2006.01)

C03B 1/02 (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2012** **E 12740936 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015** **EP 2739579**

54 Título: **Uso de aditivos para esmaltes cerámicos**

30 Prioridad:

01.08.2011 IT VA20110023

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

01.03.2016

73 Titular/es:

LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT

72 Inventor/es:

CHIAVACCI, DARIO;
CANZIANI, MATTIA;
CRESPI, STEFANO;
VIGANO', LAURA;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 561 889 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

Uso de aditivos para esmaltes cerámicos

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al uso para la preparación de barbotinas de esmalte cerámico de gránulos extruidos que comprenden una carboximetil celulosa y al menos otro aditivo para el esmalte cerámico.

La barbotina de esmalte que se obtiene de esta forma se puede aplicar en cuerpos de cerámica crudos o cocidos, tales como en cerámica artística, vajillas, azulejos, tejas para techos, ladrillos, productos de arcilla pesada y artículos sanitarios.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

La mayoría de productos tradicionales fabricados de cerámica, tales como los azulejos y artículo sanitarios, están hechos de un cuerpo de cerámica que confiere forma y propiedades mecánicas al objeto; el cuerpo de cerámica generalmente tiene algo de porosidad y calidades estéticas deficientes.

El cuerpo de cerámica, que se define como "crudo" o alternatively "cocido", generalmente está recubierto con una capa de cerámica, llamada esmalte cerámico; el esmalte cerámico se sinteriza mediante cocción, de tal manera que se obtienen calidades estéticas superficiales adecuadas y, mientras tanto, se vuelve una barrera a prueba de fluidos; de hecho, después de la cocción, el esmalte cerámico usualmente no tiene porosidad y es generalmente resistente a la abrasión y al ataque de los agentes químicos.

El esmalte se aplica principalmente sobre la superficie del cuerpo de cerámica, disperso/suspendido en un vehículo oportuno, usualmente agua, o en alguna aplicación especial, espolvoreando en seco una mezcla seca sobre la superficie del cuerpo de cerámica. Los esmaltes cerámicos líquidos tradicionales son suspensiones de varios óxidos minerales y metálicos en polvo, que pueden aplicarse sumergiendo directamente las piezas en el esmalte, vertiendo el esmalte sobre la pieza, pulverizándolo sobre la pieza con un aerógrafo o herramienta similar, con una brocha o con cualquier herramienta que logre el efecto deseado.

Los esmaltes cerámicos líquidos, también llamados barbotinas de esmalte cerámico, generalmente contienen sílice finamente disperso en agua, para formar el vidrio, también en la forma de una frita (componente vítreo precocido); mezclas de óxidos metálicos, usualmente en la forma de minerales naturales pretratados, tales como óxidos metálicos alcalinotérreos que actúan como un fundente y permiten que el esmalte se funda a una temperatura particular; alúmina para endurecer el esmalte y evitar que se salga de la pieza; pigmentos cerámicos, tales como óxidos o carbonatos de metales de transición.

Dado que la mayoría de los ingredientes citados anteriormente son ingredientes pesados, y con el fin de obtener un revestimiento apropiado antes y después de la cocción, es necesario agregar algún aditivo particular a los esmaltes cerámicos líquidos. Estos aditivos, a menudo frecuencia de naturaleza orgánica, se añaden, solos o como composiciones, a los esmaltes para darles propiedades específicas que se requieren durante la aplicación. No participan directamente en el proceso de vitrificación, pero son capaces de darle características especiales a la barbotina de esmalte, útiles para la aplicación posterior en el cuerpo de cerámica o al vidrio formado para tratamientos sucesivos.

Estos aditivos para el esmalte cerámico son bien conocidos en la técnica pudiéndose encontrar información adicional en la literatura, por ejemplo, en Fortuna D., "*Sanitaryware*", Gruppo Editoriale Faenza Editrice, p. 61-64 (2000) y Stefanov S. y Batscharow S., "*Ceramic Glazes*", Bauverlag GmbH (1989).

Los aditivos más comunes para esmaltes cerámicos son: agentes de suspensión, tales como arcillas hinchables en agua; agentes espesantes, tales como carboximetilcelulosa, alginatos, gomas naturales y (co)polímeros acrílicos; conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes (fluidizantes), tales como (co)polímero de ácido acrílico de peso molecular medio/bajo; aglutinantes; desfloculantes; agentes equilibrantes y plastificantes.

Muchos de estos aditivos se añaden a las barbotinas de esmalte como polvos. Los polvos, por su naturaleza, tienen áreas superficiales muy grandes, susceptibles a la humedad y/o crecimiento bacteriano.

El manejo de tales polvos y la generación de polvo durante el procesamiento, crea problemas ambientales y de salud, que deben tratarse por el fabricante y el consumidor.

Además los agentes de suspensión y los agentes espesantes en forma de polvos son difíciles de disolver en la barbotina de esmalte y si no se agitan durante un tiempo suficiente y/o con un mezclador con alto esfuerzo cortante, pueden crear trozos o agregados en la barbotina de esmalte. Después de la preparación, las barbotinas de esmalte son tamizadas con el fin de eliminar las impurezas residuales y los agregados. Si no se disuelven completamente, los trazos o agregados de los aditivos pueden incrementar considerablemente el tiempo requerido para el tamizado. Además, una disolución parcial del modificador de la reología puede requerir una corrección de la viscosidad que consume tiempo, de la barbotina de esmalte o, si no se corrige, puede causar series defectos del esmalte en los productos finales, tales como problemas de nivelación, corrimiento o arrastre, que son bien conocidos por aquellos con experiencia en la técnica. Además, la dosificación exacta y la carga de los aditivos pulverizados, que tienen usualmente diferentes densidades y diferentes tamaños de partícula, son una fuente de dificultades adicionales.

Una solución típica para estos problemas utilizada comúnmente en muchos campos, es granular los compuestos o composiciones pulverizados. Desafortunadamente, los granules obtenidos durante el proceso de granulación son de diferentes formas y dimensiones, haciendo así necesario, tamizar el material granulado, con el propósito de seleccionar los granúlos que presenten las dimensiones por encima de un valor mínima. Además, la granulación no elimina el polvo. De hecho, un porcentaje de este polvo, incluso si es pequeño, permanece atrapado entre los granúlos y tiende a dispersarse.

El documento de patente de los Estados Unidos de América US 5 589 222 se considera como el estado de la técnica anterior más próximo, da a conocer granúlos o pellets para la preparación de esmaltes que contienen la frita vidriosa, de poliorganosiloxano y opcionalmente hasta un 15% en peso de un aglutinante, por ejemplo CMC. El polvo de óxido inorgánico se mezcla con una solución de un aglutinante y poliorganosiloxano, tamizando y formando granulados. Los granúlos se utilizan para deposición electrostática.

Ahora se ha encontrado que el uso de las composiciones de estos aditivos en forma de granúlos extruidos puede solucionar todas las dificultades mencionadas anteriormente. La composición y las dimensiones de los granúlos pueden controlarse fácilmente, con el fin de evitar los riesgos y optimizar el procesamiento, manejo/envío, dosificación de la carga, etc. Al mismo tiempo, los granúlos extruidos son realmente compactas y no producen polvo cuando se manejan y tienen una baja velocidad de disolución, en comparación con los polvos, que reducen de manera significativa la formación de trozos en la barbotina de esmalte.

Hasta donde tiene conocimiento el solicitante, el uso de granúlos extruidos obtenidos mediante la extrusión de una mezcla de dos o más aditivos para el esmalte cerámico, para la preparación de barbotinas de esmalte, no se ha descrito en la literatura.

Por "gránulo", queremos decir cualquier composición con forma sólida, incluyendo, de manera no exclusiva, comprimidos, perlas, escamas, briquetas, barras o bloques.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Por lo tanto, es un objeto fundamental de la presente invención, el uso de granúlos extruidos que comprenden: a) de 5 a 85% en peso como materia seca de una carboximetil celulosa (CMC), b) de 5 a 85% en peso como materia seca de al menos otro aditivo para esmalte cerámico, en el cual, la suma de a)+ b) representa al menos 40% en peso de su materia seca, para la preparación de barbotinas de esmalte cerámico, los granúlos se utilizan en una cantidad comprendida entre 0.05% y 5% en peso, basándose en el peso de la barbotina de esmalte cerámico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Preferiblemente, los granúlos extruidos de la invención comprenden: a) de 20 a 75% en peso como materia seca de un CMC y b) de 20 a 75% en peso como materia seca de al menos otro aditivo para esmalte cerámico.

La carboximetil celulosa a) adecuada para la realización de la presente invención se puede elegir entre aquellas utilizadas comúnmente en el campo de la cerámica, y conocidas por aquellos con experiencia en la técnica. La carboximetil celulosa preferida para la realización de la presente invención tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,5 y 1,5, de manera más preferida de entre 0,6 y 1,2, de manera aún más preferida, de 0,7 a 1,1. Su viscosidad Brookfield LVT®, al 2% en peso (peso) en agua, 60 rpm y 20°C, está comprendida entre 5 y 30.000 mPa*s, de manera preferida, entre 10 y 15.000 mPa*s. La carboximetil celulosa útil para la realización de la presente invención, puede ser carboximetil celulosa técnica o purificada, con un porcentaje de sustancia activa comprendido entre 55 y 99,5% en peso, de materia seca, de manera preferida de 70 a 98,5, y un contenido de agua de aproximadamente 2-12% en peso.

El aditivo para esmalte cerámico b) se selecciona de manera preferida, del grupo que consiste de agentes de suspensión, agentes espesantes diferentes de CMC, conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes, desfloculantes, agentes equilibrantes, plastificantes, agentes desaireación y mezclas de los mismos. Los agentes de suspensión mejoran la estabilidad y la capacidad de flujo de la dispersión y también permiten que un porcentaje mayor de sólidos suspendidos se incorpore en la dispersión. Los agentes de suspensión adecuados son arcillas hinchables en agua y cloruro de sodio o magnesio. Las arcillas hinchables con agua son los agentes de suspensión preferidos. Con la expresión "arcillas hinchables con agua", queremos decir arcillas que son capaces de adsorber agua. Ejemplos de estas arcillas son bentonita, montmorillonita, caolinita, hectorita, atapulgita, esmectita y otras. La arcilla más popular es bentonita estándar, que puede contener una pequeña cantidad de hierro. Otra arcilla útil es hectorita, que es muy plástica y libre de hierro y pertenece a la familia de los minerales de esmectita. Se vende bajo varios nombres comerciales, incluyendo Bentone®, Hectabright®, Macaloid® y VeeGum®. También pueden utilizarse esmectitas sintéticas para el mismo propósito.

Los agentes espesantes adecuados diferentes de CMC, que tienen propiedades de aglomeración, formación de película, suspensión y retención de agua, son polímeros solubles en agua naturales, tales como o derivados sintéticamente, tales como almidón y derivados de almidón, guar y derivados de guar, tamarindo y sus derivados, goma de xantano, alginatos, goma de diutano, goma arábiga y goma de tragacanto. También pueden utilizarse celulosa y derivados de celulosa, diferentes de la CMC, tales como hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, metil hidroxipropil celulosa. Otros agentes espesantes adicionales adecuados, son polímeros sintéticos, tales como polímero basado en ácido acrílico de alto peso molecular o polivinilpirrolidona y sus copolímeros. También pueden utilizarse mezclas de agentes espesantes, de manera ventajosa.

Como su nombre sugiere, el dispersante asegura que el sólido este disperso de manera uniforme en todo el medio acuoso. Cualquiera de los dispersantes que se utilizan normalmente para las suspensiones acuosas espesas de cerámica son es útil en la preparación de los gránulos de la presente invención. Los ejemplos de estos dispersantes son sales solubles en agua de (co)polímeros acrílicos de peso molecular bajo/medio, tales como homopolímeros de ácidos (met)acrílicos; polifosfatos, por ejemplo, tripolifosfato y hexametáfosfato, ácidos húmicos; sulfonatos de lignina; silicatos de sodio, carbonato de sodio y mezclas de los mismos. Los dispersantes preferidos son sales solubles en agua de (co)polímeros acrílicos de peso molecular bajo/medio y polifosfatos. Los biocidas y conservantes adecuados son, por ejemplo, p-cloro-m-cresol, o-fenil fenol, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol) o compuestos de la clase de las isotiazolin-3-onas derivadas, tales como benzisotiazolinona (BIT), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT o CMIT) y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT). Otros ejemplos son piritona de sodio o zinc, parabenos, benzoato de sodio, liberadores de formaldehído, etc. Se utilizan tanto en forma de polvos como de líquidos, también como mezclas sinérgicas.

Ejemplos de antiespumantes y agentes desaireación adecuados para la realización de la presente invención, son estearato de aluminio, copolímeros de etileno/óxido de propileno, polidimetil siloxano, sílice coloidal, aceites minerales y mezclas de los mismos.

Ejemplos de aglutinantes que se pueden utilizar en la presente invención son alcohol polivinílico, acetato de polivinilo o acetato de polivinilo parcialmente hidrogenado, poliácridatos o poliácridamidas aniónicos, poliuretanos, resinas de estireno/butadieno y mezclas de los mismos.

Los plastificantes se añaden usualmente para reducir el módulo elástico de las barbotinas de esmalte y su esfuerzo interno durante la cocción, disminuyendo así la probabilidad de formación de grietas. Ejemplos de plastificantes son glicerol, sorbitol, glicoles, tales como trietilenglicol o propilenglicol, (co)polímeros de óxido de etileno/óxido de propileno; ácidos grasos o amidas grasas; alcohol aminas tales como trietanol amina; monoésteres de ácido graso de glicerol o glicoles; ésteres tales como ftalato de monobutilo o dibutilo y mezclas de los mismos. Los plastificantes preferidos son glicoles de polietileno y/o polipropileno.

Otros ingredientes que pueden añadir ventajosamente a los gránulos extruidos de la invención son materiales de relleno, agentes desintegrantes tales como polivinilpirrolidona, dextrano y almidón o una mezcla de ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido cítrico o tartárico, y carbonato o bicarbonato soluble en agua, es decir, carbonato de sodio; plastificantes para la extrusión, tales como etil celulosa y polietilenglicol.

El procedimiento de preparación de los gránulos extruidos comprende las siguientes fases:

- 1) preparar una mezcla hidratada de a) y b);
- 2) extruir la mezcla hidratada para formar un material extruido;
- 3) triturar el material extruido resultante para crear un producto formado (gránulos).

Por medios convencionales, la CMC, el agua y los aditivos para cerámica se mezclan para formar una mezcla

hidratada (fase 1). Esto puede hacerse en un dispositivo de mezclado externo y/o dentro de la extrusora.

El contenido de agua de la mezcla hidratada es solo importante en que debe ser suficientemente alto para permitir la mezcla íntima y uniforme de los diferentes componentes y debe permitir la extrusión de la mezcla. De manera inversa, el contenido de agua de la mezcla hidratada no debe ser tan alto que no mantenga su forma después de que extruye. Generalmente, el contenido de agua de la mezcla hidratada es de 5,0 a 50% en peso.

El material en la extrusora se calienta o se mantiene a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 100°C. La temperatura óptima para la extrusión variará algo, dependiendo de los componentes de la mezcla, pero la temperatura óptima puede determinarse fácilmente de manera empírica. La temperatura de la mezcla puede variar dependiendo de donde se encuentre en la extrusora, pero generalmente, se prefiere un perfil de temperatura uniforme. La temperatura referida en la presente es la temperatura de la mezcla en el extrusor, justo antes de que pase a través del troquel. Deben evitarse las altas temperaturas que pueden causar la descomposición.

La mezcla hidratada se extruye a través de una matriz, de manera preferente, una matriz con múltiples orificios. En general, la forma y tamaño de los orificios fija la forma y el tamaño de la sección transversal del material extruido. Aunque puede utilizarse cualquier forma de orificio, es decir, círculo, triángulo, cuadrado o rectángulo, se prefiere que la extrusión de la mezcla hidratada sea a través de orificios equiaxiales. Los orificios equiaxiales son orificios que tienen dimensiones aproximadamente iguales en todas direcciones. El área de la sección transversal de los orificios debe ser suficientemente pequeña, de manera que las fibras de la mezcla hidratada extruida estén alineadas paralelas unas con otras, en filamentos formados estrechamente (hebras). Por otra parte, el área de la sección transversal del orificio no debe ser tan pequeña que deba ejercerse una cantidad de energía excesiva para prensar la mezcla hidratada a través de los orificios. Generalmente, los orificios son de dimensiones que varían de 1,0 a 6,0 mm, de manera preferida, de 2,0 a 3,5 mm.

La extrusión puede hacerse con cualquier dispositivo que aplique presión suficiente para empujar la mezcla hidratada a través de los orificios de extrusión, a una temperatura que mantenga la mezcla hidratada. Por ejemplo, puede utilizarse una extrusora del tipo bomba, tal como un pistón de desplazamiento positivo o una bomba de engranes. Otro ejemplo del equipo de extrusión adecuado es una extrusora del tipo tornillo, que hace avanzar la mezcla hidratada por medio de un tornillo que gira dentro del cilindro. Puede utilizarse una extrusora de tornillo doble o doble husillo en modo de rotación paralela o contrarrotación, interengranado o no interengranado en los procesos de la invención, pero igualmente, una extrusora de un solo tornillo o con múltiples tornillos también puede ser adecuada, siempre con la condición de que se logre el mezclado. Las extrusoras del tipo tornillo no son tan eficientes energéticamente como los extrusores del tipo bomba y convierten mucha de la energía en calor. Esto causa que la temperatura de la mezcla se incremente y que ocurra la deshidratación. Así, cuando se utiliza un extrusor del tipo tornillo, es generalmente necesario utilizar un dispositivo de enfriamiento para mantener la mezcla hidratada a una temperatura por debajo de 100°C.

Po lo general, el proceso de extrusión se lleva a cabo a presiones muy por encima de la presión atmosférica, de preferiblemente, la extrusión se realiza a presiones de aproximadamente 20 a aproximadamente 160 bares.

El material extruido es un material firme que parece uniforme en textura y color. Generalmente, el material extruido está en forma de filamentos largos, estrechos. Los filamentos tienen un área de sección transversal uniforme que es aproximadamente la misma que los orificios de extrusión descritos anteriormente. El material extruido tiene un contenido de humedad residual que varía de 5,0 a 50% en peso, de manera preferida, de 15 a 30% en peso.

Con el fin de reducir los filamentos a gránulos, es necesario triturar el material extruido (fase 3).

La trituración puede lograrse mediante el uso de equipo estándar conocido en la técnica. Los dispositivos de trituración típicos son molinos de impacto con barrido de aire, molinos de bolas, molinos de martillo y molinos de disco. Esto se hace de manera preferida en un molino de impacto con barrido de aire, debido a que otros molinos, es decir, los molinos de bolas, tienen la tendencia de sobretriturar el producto en partículas finas que son polvorientas. Además, un molino de impacto con barrido de aire secará el material extruido, si es necesario, soplando aire caliente a través del molino.

Otro procedimiento para triturar el material extruido es cortarlo con un cortador con cara de troquel. Un cortador con cara de troquel opera moviendo una cuchilla a través del troquel estacionario o moviendo un troquel a través de la cuchilla estacionaria. Así, el aditivo para cerámica se corta conforme es extruido a través de la pluralidad de orificios en el troquel.

El tamaño del orificio de extrusión fija dos de las dimensiones del producto. Por lo tanto, solo es necesario cortar los filamentos para acortar la longitud. Típicamente, el material extruido se corta a una relación de longitud/diámetro de 0,5 a 3, de manera preferida, a una relación de longitud/diámetro de 1 a 2.

Puede ser ventajoso secar los gránulos extruidos. El secado del material extruido puede lograrse con un equipo de secado estándar y con procedimientos conocidos -en la técnica. Los secadores típicos incluyen secadores de banda y secadores de lecho fluido. Los gránulos extruidos secos tienen un contenido de humedad residual que varía generalmente de 5,0 a 15% en peso.

En una realización preferida, las barbotinas de esmalte cerámico contienen de 0,2 a 3% en peso de los gránulos extruidos de la invención.

Todos los esmaltes utilizados normalmente en la industria cerámica y bien conocidos por aquellos con experiencia en la técnica, pueden prepararse utilizando los gránulos extruidos de la invención. Varios ejemplos de formulaciones para esmalte cerámico pueden encontrarse en la literatura, tal como en: Fortuna D., "Sanitaryware", Gruppo Editoriale Faenza Editrice, (2000) y Stefanov S. y Batscharow S., "Ceramic Glazes", Bauverlag GmbH (1989).

Como se ha dicho anteriormente, componentes típicos de los esmaltes cerámicos son sílice, fundentes, alúmina y pigmentos cerámicos.

El sílice y la alúmina pueden agregarse a los esmaltes mediante la adición de minerales, tales como: cuarzo, sílex, arcilla en gránulos, caolín, feldespatos o mezclas de los mismos. También puede agregarse sílice al esmalte en la forma de fritas, el término frita se refiere al material granulado o particulado obtenido cuando el vidrio fundido se vierte en agua fría. Las fritas son normalmente mezclas de varios materiales minerales, que contienen entre otros, sílice, alúmina, óxidos metálicos, óxido de boro.

Los fundentes disminuyen el punto de fusión de los formadores del vidrio. Ejemplos no exhaustivos de fundentes son óxidos y carbonatos alcalinos y alcalinotérreos.

Los pigmentos cerámicos útiles en el esmalte cerámico de la invención son materiales sinterizables sólidos. Ejemplos de pigmentos cerámicos adecuados incluyen hierro, titanio, cobre, cromo, zinc, magnesio, aluminio, cobalto y óxidos o sales de cadmio, y silicatos de zirconia y praseodimio.

Los gránulos extruidos de la invención se pueden añadir al esmalte en el molino durante la molienda o durante la preparación de la barbotina de esmalte, tal cuales o como una dispersión en agua a una concentración que varía de 1 a 30% en peso; de manera preferida, se añaden a los componentes de la barbotina de esmalte cerámico en forma seca.

Para aplicaciones líquidas, los esmaltes se trituran y tamizan normalmente, a continuación se suspenden en un vehículo tal como agua, obteniendo la barbotina de esmalte. La relación entre los materiales sólidos y el vehículo es de entre 85/15 y 40/60 en peso. A menudo la molienda de los esmaltes se realiza directamente en la presencia del vehículo, para proporcionar la barbotina de esmalte en una sola operación.

Los gránulos extruidos de la invención también pueden utilizarse para la preparación de engobes, que son una clase particular de esmaltes. Un engobe es un revestimiento opaco que se aplica con frecuencia al cuerpo de cerámica antes del esmaltado. Su función es enmascarar el cuerpo de cerámica, por ejemplo, cuando se produce utilizando arcilla raja. Los engobes contienen convencionalmente fritas y materias primas, pero el contenido de la frita es típicamente mucho menor que en un esmalte normal.

La barbotina de esmalte de la presente invención puede aplicarse en cuerpos de cerámica crudos o cocidos, tales como cerámica artística, vajillas, azulejos, tejas para techos, ladrillos, productos de arcilla pesada y artículos sanitarios, utilizando cualquiera de las técnicas de aplicación convencionales conocidas por aquellos expertos en la materia. Pueden emplearse técnicas de aplicación tales como aplicaciones de disco y campana, inmersión, pulverización, serigrafía, aplicación con brocha y electrostática.

La barbotina de esmalte de la invención es estable con el almacenamiento durante varios días sin que haya cambio de su perfil reológico y se puede utilizar como si estuviera recién preparada.

EJEMPLOS

Ejemplos 1-3

Los ingredientes sólidos de la tabla 1 se homogeneizaron en un mezclador, utilizando un agitador con forma de "K". Durante la homogeneización, se añadió agua desmineralizada lentamente (durante aproximadamente 10 minutos) a la mezcla, evitando producir aglomeraciones del material.

Tabla 1

Ingrediente	Ejemplo 1 (g)	Ejemplo 2 (g)	Ejemplo 3 (g)
Carboximetil celulosa sódica	850	850	700
Tripolifosfato de sodio	350	350	80
ACTICIDA MBP	-	131,3	-
NaCl	-	-	120
BENTONITA	-	-	220
Agua desmineralizada	99,6	110	93
* Activo al 74% en la materia seca; DS 0,72; humedad 24% en peso; viscosidad Brookfield® LVT (solución al 6% como materia seca, 60 rpm, 20°C) 300 mPa*segundo.			

Las mezclas de los Ejemplos 1-3 se transfirieron a una extrusora Bausano equipada con dos tornillos contragiratorios, un troquel con múltiples orificios de 2,5 mm y un cortador con cara de troquel.

Se ajustó la velocidad de los tornillos y del cortador para producir aproximadamente de 50-80 g/minuto de gránulos de aproximadamente 2,5 mm de ancho y 2,6 mm de largo. La temperatura interna y la presión durante la extrusión fueron de alrededor de 60-70°C y 130 bares, respectivamente.

Los gránulos extruidos se secaron en un lecho fluido a 80°C, para obtener una humedad residual de aproximadamente 7% en peso.

La tabla 2 muestra los resultados de la prueba de disolución de 30 g de cada mezcla en 300 ml de agua desmineralizada, bajo agitación constante con un agitador de barra magnética.

Los resultados se presentan como el tiempo requerido para alcanzar la viscosidad Brookfield LVT máxima, medida a 25°C y 60 rpm.

Tabla 2

	Tiempo (minutos)
Ejemplo 1	80
Ejemplo 2	80
Ejemplo 3	120

La estabilidad de los gránulos extruidos de los ejemplos 1 - 3 al esfuerzo mecánico se evaluó agitando los gránulos durante 30 minutos en un tamiz tarado de acero inoxidable (80 mallas) en presencia de esferas duras de sílice (de 2 cm de diámetro exterior).

Al final de la prueba se determinó la cantidad de polvo que pasa a través del tamiz de 80 mallas. Para cada muestra, la cantidad de polvo estuvo por debajo del 0,1%.

Prueba aplicativa

Los gránulos extruidos del ejemplo 2 se compararon con la misma composición del ejemplo 4 (véase la tabla 3), preparada simplemente al mezclar de manera física los diferentes ingredientes.

Tabla 3

Ingrediente	Ejemplo 4 (comparativo)
Carboximetil celulosa sódica	68,9 g
Tripolifosfato de sodio	35 g
ACTICIDA MBP	13,1 g
* activo al 74% en materia seca; DS 0,72; humedad 6% en peso; viscosidad Brookfield® LVT (solución al 6% como materia seca, 60 rpm, 20°C) 300 mPa*segundos.	

5

La velocidad de disolución se evaluó en una barbotina de esmalte de los dos aditivos para cerámica.

Se prepararon dos barbotinas de esmalte para baldosas, transfiriendo en dos frascos de 1000 ml, la cantidad en g de los ingredientes indicados en la tabla 4.

10

Tabla 4

Ingrediente	Esmalte 1	Esmalte 2*
Esmalte blanco estándar	380	380
Caolín	20	20
Agua	188	188
Ejemplo 2	1,84	-
Ejemplo 4	-	1,84
Medio para trituración de alúmina	500	500
* Comparativo		

15

Ambas barbotinas de esmalte se trituraron en un molino con vibración durante 15 minutos y a continuación se vertieron en un vaso de vidrio para precipitados de 1000 ml.

20

Los parámetros principales (viscosidad Brookfield RVT, viscosidad de copa Ford, densidad y % de residuos) de las barbotinas de esmalte así obtenidas se midieron a 25°C.

Se determinó el porcentaje de residuo tamizando las dos barbotinas de esmalte con un tamiz ASTM de 150 micras, de tarado (100 mallas) y se determinó la diferencia de peso después de secar en un horno a 105°C durante 2 horas.

25

Los resultados se presentan en la tabla 5.

Los resultados de las pruebas de comportamiento de la disolución muestran que los gránulos extruidos de la invención tienen un comportamiento de la disolución comparable con aquel de un modificador de la reología de la técnica conocida.

30

Tabla 5

Propiedad	Esmalte 1	Esmalte 2*
Brook. RTV	2400 mPa*s	2600 mPa*s
Copa Ford Ø 4 mm	35"	36"
Densidad	1,7951 kg/l	1,7950 kg/l
% de residuos	< 0,1%	< 0,1%
* Comparativo		

5 Debido a sus características físicas, los gránulos extruidos de la invención evitan la producción de polvo volátil cuando se manipulan y permiten procedimientos más simples para la preparación de la barbotina de esmalte junto con una dosificación más simple y más precisa de los aditivos.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de gránulos extruidos, que comprende
 - a) de 5 a 85% en peso como materia seca de una carboximetil celulosa (CMC),
 - 10 b) de 5 a 85% en peso como materia seca de al menos otro aditivo para esmalte cerámico,
en el que la suma de a)+b) representa al menos un 40% en peso de su materia seca, para la preparación de barbotinas de esmalte cerámico, los gránulos se utilizan en una cantidad comprendida entre 0,05% y 5% en peso, basándose en el peso de la barbotina de esmalte cerámico.
- 15 2. El uso de la reivindicación 1), en el que los gránulos extruidos comprenden:
 - 20 a) de 20 a 75% en peso como materia seca de una carboximetil celulosa;
 - b) de 20 a 75% en peso como materia seca de al menos otro aditivo para esmalte cerámico.
- 25 3. El uso de la reivindicación 1), en el que la carboximetil celulosa a) tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,5 y 1,5 y una viscosidad Brookfield LVT®, a 2% en peso en agua, 60 rpm y 20°C, de 5 a 30.000 mPa*s.
- 30 4. El uso de la reivindicación 3), en el que la carboximetil celulosa a) tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,6 y 1,2 y una viscosidad Brookfield LVT®, a 2% en peso en agua, 60 rpm y 20°C, de 10 a 15.000 mPa*s.
- 35 5. El uso de la reivindicación 1), en el que los aditivos para cerámica b) se seleccionan del grupo que consiste de agentes de suspensión, agentes espesantes diferentes de CMC, conservantes, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes, desfloculantes, agentes equilibrantes, plastificantes, agentes desaireación y mezclas de los mismos.
- 40 6. El uso como se reclama en la reivindicación 5, en donde los agentes de suspensión son arcillas hinchables en agua, elegidas entre bentonita, montmorillonita, caolinita, hectorita, atapulgita y esmectita y mezclas de las mismas.
- 45 7. El uso de la reivindicación 5, en el que los agentes espesantes diferentes de CMC se seleccionan entre polímeros naturales solubles en agua tal cuales o derivados, derivados de celulosa diferentes de CMC, polímeros sintéticos y mezclas de los mismos.
- 50 8. El uso de la reivindicación 5), en donde los dispersantes se seleccionan entre sales solubles en agua de (co)polímeros acrílicos de peso molecular bajo/medio, polifosfatos, ácidos húmicos, sulfonatos de lignina, silicatos de sodio, carbonatos de sodio y mezclas de los mismos.
- 55 9. El uso de la reivindicación 5), en donde los biocidas se seleccionan entre derivados de isotiazolin-3-ona, derivados de o-fenil fenol, p-cloro-m-cresol, sales de piritiona, parabenos, liberadores de formaldehído y mezclas de los mismos.
- 60 10. El uso como de la reivindicación 5), en donde los antiespumantes y/o agentes desaireación se seleccionan de entre estearato de aluminio, copolímeros de etileno/óxido de propileno, polidimetil siloxano, sílice coloidal, aceites minerales y mezclas de los mismos.
11. El uso de la reivindicación 5), en el que los aglutinantes se seleccionan entre alcoholes polivinílicos, acetato de polivinilo o acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, poliácridatos o poliácridamidas aniónicos, poliuretanos, resinas de estireno/butadieno y mezclas de los mismos.
12. El uso como de la reivindicación 5), en el que los plastificantes se seleccionan entre glicerol; sorbitol; glicoles, (co)polímeros de óxido de etileno/óxido de propileno; ácidos grasos de amidas grasas; alcanol aminas, monoésteres de ácido graso de glicerol o glicoles, mono- o diésteres de ácido ftálico y mezclas de los mismos.