

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 608**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)

C04B 41/86 (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

C09C 1/42 (2006.01)

C03C 8/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2011 PCT/EP2011/053239**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011 WO11107563**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2011 E 11709661 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2542513**

54 Título: **Modificador de reología para esmaltes cerámicos**

30 Prioridad:

05.03.2010 IT VA20100020

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

28.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CRESPI, STEFANO;
ANTONIOTTI, MARCO;
LI BASSI, GIUSEPPE y
FLORIDI, GIOVANNI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 603 608 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

5 **Modificador de reología para esmaltes cerámicos**

10 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere con un modificador de reología para esmaltes cerámicos que comprende una arcilla granulada hinchable en agua, carboximetilcelulosa y posiblemente otra goma natural.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La mayoría de los productos convencionales fabricados en cerámica, como azulejos y el equipamiento sanitario, están hechos de un cuerpo cerámico que confiere una forma y propiedades mecánicas al objeto; el cuerpo cerámico tiene generalmente cierta porosidad y deficientes calidades estéticas.

El cuerpo cerámico, el cual se define "crudo" o, alternativamente, "cocido", si se cuece previamente, entonces se reviste normalmente con una capa de cerámica, llamada esmalte cerámico; el esmalte cerámico es sinterizado mediante cocción, de tal manera que se obtienen calidades estéticas de superficie adecuadas y, por otro lado, se convierte en una barrera a prueba de fluidos, de hecho, después de la cocción, el esmalte cerámico tiene generalmente cero porosidad y es en general resistente a la abrasión y al ataque de agentes químicos tales como ácidos, bases y colorantes.

El esmalte se puede aplicar pulverizando una mezcla seca sobre la superficie del cuerpo cerámico o al aplicar sobre la superficie del cuerpo cerámico un esmalte disperso / suspendido en un vehículo oportuno. Los esmaltes cerámicos líquidos convencionales son suspensiones de varios minerales en polvo y óxidos metálicos que pueden ser aplicados por inmersión directa de las piezas en el esmalte, vertiendo el esmalte sobre la pieza, rociándolo sobre la pieza con un aerógrafo o una herramienta semejante, con un cepillo o con cualquier herramienta que logre el efecto deseado.

Los esmaltes cerámicos líquidos, también llamados lechadas de esmalte, contienen por lo general sílice dispersa en agua para formar vidrio, también en forma de frita (componente vítreo precocido); en combinación con una mezcla de óxidos metálicos, generalmente en forma de minerales naturales pre tratados, tales como óxidos de sodio, potasio y calcio que actúan como un flujo y permiten que el esmalte se funda a una temperatura particular; alúmina para endurecer el esmalte y evitar que se oscurezca de la pieza; pigmentos cerámicos como: bióxido de manganeso 325 utilizado para oscurecer muchos colores diferentes; carbonato de cobre utilizado en colores rojos, verdes y azules; óxido de cobalto y carbonato de cobalto utilizado para pigmentos azules brillantes; y óxido de cromo utilizado para los rosas, rojos y verdes.

Debido a que la mayor parte 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 por lo menos un modificador de reología en los esmaltes cerámicos líquidos que ayudaran a mantener el lote de esmalte crudo en suspensión y controlar sus propiedades de flujo.

Un modificador de reología es un aditivo que permite regular oportunamente parámetros diferentes del esmalte como: propiedades de viscosidad, pseudo-plasticidad, tixotropía, aglutinación y retención de agua, como es bien conocido por los expertos en la materia. Modificadores reológicos habituales son los agentes de suspensión y agentes espesantes.

Los agentes de suspensión mejoran la estabilidad y la fluxibilidad de la dispersión y también permiten la incorporación de un mayor porcentaje de sólidos suspendidos en la dispersión. Las arcillas hinchables en agua están entre los agentes de suspensión preferidos. Ejemplos de estas arcillas son bentonita, montmorillonita, caolinita, hectorita, atapulgita, esmectita y otros. La arcilla más popular es bentonita estándar, que puede contener una pequeña cantidad de hierro. Otra arcilla útil es la hectorita, que es muy plástica y libre de hierro y pertenece a la familia de los minerales de esmectita. Se vende con diversos nombres comerciales, incluyendo Bentone®, Hectabright®, Macaloid® y VeeGum®. También se pueden usar esmectitas sintéticas para el mismo propósito.

Agentes espesantes que tienen propiedades de unión, formadores de película, de suspensión y retención de agua, se dan en la naturaleza o gomas poliméricas hidrosolubles derivadas sintéticamente, como goma de xantano, alginatos, goma arábiga y goma de tragacanto. Se pueden usar gomas de éter de celulosa modificadas, como

hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa de sodio. También son útiles los polímeros sintéticos como Carbopol® (un polímero a base de ácido acrílico de peso molecular elevado) y polivinil pirrolidona y su copolímeros. Los polímeros sintéticos, debido a su mayor tendencia a causar una gelificación indeseable de la dispersión, son menos preferidos que las gomas naturales.

5

Incluso si se pueden utilizar agentes espesantes solos en los esmaltes, generalmente se utilizan en combinación con los agentes de suspensión ya actúan sinérgicamente para mejorar las características de reología de los esmaltes.

10

Desafortunadamente, los modificadores de reología y, especialmente las arcillas hinchables en agua, son a menudo difíciles de disolver en la lechada espesa del esmalte y, si no se agitan lo suficiente y/o con una mezcladora de alta potencia cortante, pueden crear grumos o agregados en la lechada de esmalte. Este problema puede ser resuelto al:

15

- pre-disolver el modificador de reología en agua y dejar madurar esta solución durante horas (hasta 24 horas),
- aplicar un prolongado tiempo de mezclado a la lechada de esmalte,
- utilizar mezcladoras muy eficientes.

20

Todas estas soluciones reducen la productividad y aumentan el costo y la complejidad del proceso.

Después de la preparación, la lechada de esmalte se tamiza a fin de eliminar impurezas y agregados residuales. Si no están completamente disueltos, los trozos o agregados del modificador de reología pueden aumentar considerablemente el tiempo necesario para el tamizado.

25

Además, una disolución parcial del modificador de reología puede requerir una corrección prolongada de la viscosidad de la lechada de esmalte o, si no se corrige, puede causar graves defectos de acristalamiento en los productos finales, como problemas de nivelación, escurrimiento o goteo, que son bien conocidos por los expertos en la materia.

30

Sorprendentemente se ha encontrado que por lo menos una arcilla granulada hinchable, por lo menos una carboximetilcelulosa (CMC) y, opcionalmente otra goma natural pueden ser formuladas convenientemente para conseguir un modificador de reología de rápida disolución que puede ser agregado opcionalmente en forma de polvo a la lechada de esmalte, evitando el prolongado paso de pre-disolución y reduce al mismo tiempo apreciablemente la formación de trozos. Además este modificador de reología imparte un muy buen comportamiento reológico al esmalte, evitando problemas de goteo o manchado y tiene una gran acción de aglutinación que evita el deslizamiento y liberación del esmalte seco antes de la cocción.

35

En la técnica anterior, el documento US 5,266,538 trata de suspensiones de arcillas hinchables en agua en los que la arcilla está posiblemente granulada con una sal; según el ejemplo 6 del documento US 5,266,538 la sal se disuelve más rápido que la arcilla se dispersa.

40

Con la expresión "arcillas granuladas hinchables en agua" nos referimos a arcillas en forma de polvo que son capaces de adsorber agua y que se han sometido a un proceso de granulación.

45

Por goma natural se pretende decir goma de polímero natural hidrosoluble, generalmente polisacáridos extraídos de vegetales o algas o de biopolímeros. También se incluyen en esta definición las gomas naturales químicamente o físicamente modificadas.

50

En el presente texto, por "esmalte cerámico" se pretende referir a la mezcla de materia prima que se utiliza para producir la capa cerámica sintetizada utilizada para recubrir cuerpos cerámicos.

En el campo de la cerámica, el documento EP 0368507 describe un esmalte cerámico de color que contiene una arcilla de esmectita no granulada hinchable en agua como agente de suspensión y una goma natural, por ejemplo carboximetilcelulosa, como agente espesante.

55

El documento WO 93/08230 da a conocer un modificador de reología para composiciones de electrolito que contiene que comprende una arcilla y carboximetilcelulosa hinchable en agua no granulada.

60

Por lo que sabe el solicitante de esta patente, una mezcla de una arcilla granulada hinchable en agua y carboximetilcelulosa no ha sido descrita en la literatura como modificador de reología para esmalte cerámico.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

65

Es por lo tanto un objeto fundamental de la presente invención un modificador de reología para esmaltes cerámicos que comprende:

- 5 a) de 15 a 80% en peso de por lo menos una arcilla granulada hinchable en agua con más de 90% en peso de las partículas con un tamaño comprendido entre 0,15 y 3 mm;
- b) de 10 a 85% en peso de por lo menos una carboximetilcelulosa (CMC);
- 10 c) de 0 a 50% en peso de otra goma natural; siempre que la suma de a) y b) represente por lo menos 40% en peso del modificador de reología y la suma de a), b) y c) represente por lo menos 85% en peso del modificador de reología.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Preferiblemente el modificador de reología de la invención comprende:

- 20 a) de 30 a 70% en peso de par lo menos una arcilla granulada hinchable en agua con más de 90% en peso de las partículas con un tamaño comprendido entre 0,15 y 3 mm;
- b) de 30 a 70% en peso de por lo menos una carboximetilcelulosa;
- 25 c) de 0 a 20% en peso de al menos otra goma natural;

30 Las arcillas granuladas hinchables en agua a) se pueden obtener por métodos de granulación y equipos de sus común en este campo y conocidos por los expertos en la materia; en particular, una arcilla hinchable en agua en forma de polvo se puede granular por medio de un aparato de lecho flexible, de rodillo o de secado por aspersión. Preferiblemente, la granulación de la arcilla hinchable en agua en forma de polvo según la invención se realiza por medio de un aparato de granulación por laminación.

35 La arcilla hinchable en agua utilizable para la preparación de la arcilla granulada hinchable en agua puede ser escogida entre las arcilla hinchables en agua comúnmente utilizadas en el campo de la cerámica y conocido por los expertos en la materia. Como un ejemplo, la arcilla hinchable en agua puede ser bentonita, montmorillonita, caolinita, hectorita, atapulgita y esmectita o sus mezclas.

40 El tamaño de partícula preferido de la arcilla hinchable en agua utilizada para la preparación de las partículas granulares está en la escala de entre 0,05 y 150 micras; más preferiblemente 90% en peso de la arcilla de partida está por debajo de 75 micras y máximo 10% en peso está por debajo de 10 micras.

45 Todos los métodos de granulación mencionados requieren como un auxiliar de proceso la presencia de un aglutinante orgánico o inorgánico temporal. Ejemplos de aglutinantes orgánicos temporales son las gomas naturales, éteres de celulosa, pegamentos de almidón y dextrina, alcoholes polimerizados, poliácridatos, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polietilenglicol y ceras. Otros aglutinantes orgánicos se pueden utilizar sin cambiar el alcance de la invención. Los aglutinantes orgánicos preferidos son éteres de celulosa. Por lo general de 0,1 a 7% en peso del aglutinante orgánico se utiliza en peso en el producto granulado. Ejemplos de aglutinantes inorgánicos temporales son silicatos de sodio (vidrio tipo vasa).

50 El aglutinante temporal se añade en forma líquida, ya sea porque el aglutinante es un líquido, o porque el aglutinante se disuelve en un solvente oportuno, coma agua. El aglutinante orgánico liquido se combina con la arcilla preferiblemente al rociar el líquido en los polvos, pero otros métodos comunes para combinar los materiales en late crudos también pueden utilizarse. El exceso de líquido se puede eliminar mediante secado en una secadora, coma una secadora de lecho fluido, o mediante secado par aspersión. Al final del proceso las arcillas granuladas contienen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 7,0% en peso de aglutinante.

55 La granulación normalmente se realiza para generar partículas casi esféricas de un diámetro en la escala de aproximadamente 0,15 y aproximadamente 3 mm, preferiblemente desde aproximadamente 0,2 mm a alrededor de 1 mm.

60 Las partículas granulares que son más grandes que el tamaño deseado se pueden separar por tamizado, fragmentándolas en partículas más pequeñas o devolviéndolas al proceso de granulación.

65

ES 2 603 608 T3

5 La carboximetilcelulosa b) adecuada para la realización de la presente invención puede escogerse de entre aquellas comúnmente utilizadas en el campo de la cerámica y conocidas por los expertos en la técnica. La carboximetilcelulosa preferida para la realización de la presente invención tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,5 y 1,5, más preferiblemente entre 0,6 y 1,2. Preferiblemente su viscosidad Brookfield LVT®, al 2% en peso en agua, 60 rpm y 20°C, es desde 50 a 30,000 mPa*s, más preferiblemente desde 1,000 a 15,000 mPa*s.

10 La carboximetilcelulosa útil para la realización de la presente invención puede ser celulosa carboximetilcelulosa técnica o purificada. Ventajosamente, la carboximetilcelulosa (CMC) es una CMC de grado purificado que tiene un porcentaje de sustancia activa por encima de 95% en peso en la materia seca y un contenido de agua de aproximadamente 2-10% en peso.

15 En una realización preferente la carboximetilcelulosa tiene más de 90% en peso de las partículas con un tamaño comprendido entre 0,05 mm y 2,0 mm o ha sido sujeto a un proceso de granulación.

En otra realización preferente la carboximetilcelulosa es una CMC altamente dispersable. Esta CMC se trata con un agente de entrelazado reversible, como glioxal, para reducir la velocidad de hidratación, y al mismo tiempo, incrementar su dispesabilidad.

20 Se pueden incorporar una variedad de gomas naturales como componente c) en el modificador de reología de la invención. Las gomas naturales adecuadas incluyen, pero no se limitan a: derivados de celulosa diferentes de CMC, almidón y derivados de almidón, goma guar y derivados de goma guar, goma de xantano, goma arábica, goma de tragacanto o sus mezclas.

25 El modificador de reología divulgado puede comprender hasta 15% en peso de uno o más aditivos seleccionados de conservadores, biocidas, agentes secuestrantes, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes, defloculantes, coagulantes y agentes de nivelación.

30 Los esmaltes cerámicos pueden contener de 0,2 a 1% en peso del modificador de reología de la invención.

Todos los esmaltes utilizados comúnmente en la industria cerámica y bien conocidos por los expertos en la materia pueden prepararse utilizando el modificador de reología de la invención. Varios ejemplos de formulaciones de esmalte cerámico se pueden encontrar en la literatura, como en: Fortuna D., "Sanitaryware", Gruppo Editorials Faenza Editrice, p. 61-64 (2000) y Stefanov S. y Batscharow S., "Ceramic Glazes", Bauverlag GmbH (1989).

35 Como ya se ha mencionado, los componentes típicos de esmaltes cerámicos son sílice, flujos, pigmentos de aluminio y cerámicos.

40 La sílice y la alúmina pueden se pueden añadir a los esmaltes por adición de minerales, como: cuarzo, sílex, arcilla de bola, caolín, feldspatos o mezclas de los mismos. La sílice también puede ser añadida al esmalte en forma de frita, el término frita refiriéndose a ese material granulado o particulado que se obtiene cuando se vierte vidrio fundido en agua fría. Las fritas son normalmente mezclas de varios materiales minerales que contienen entre otros sílice, alúmina, óxidos metálicos, óxido de boro. Los flujos recortan el punto de fusión de los formadores de vidrio.

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

50 El modificador de reología de la invención se puede añadir al esmalte en el molino durante el triturado o durante la preparación de la lechada de esmalte, como tales, es decir una mezcla de material granular o como una dispersión de agua en una concentración en la escala de 1 a 30% en peso; preferiblemente se añaden al esmalte en forma seca.

55 El esmalte de la invención puede contener adicionalmente otros aditivos comúnmente utilizados en la industria cerámica como conservadores, biocidas, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes, defloculantes, agentes niveladores, plastificantes, coagulantes. Para aplicaciones líquidas, los esmaltes normalmente se trituran y tamizan, luego son suspendidos en un vehículo como agua para obtener la llamada lechada de esmalte. La relación entre el esmalte y el vehículo está entre 85/15 y 40/60 en peso. A menudo el triturado de los esmaltes se realiza directamente en presencia del vehículo para proporcionar la lechada de esmalte en una operación única.

60 La lechada de esmalte es un fluido con una viscosidad, medida por medio de un viscosímetro Gallenkamp® a 20°C, Ø cilindro 11/16", cable de torsión 30 SWG, tiempo cero comprendido entre 100 y 360°. La viscosidad final de la lechada de esmalte se elige dependiendo de la manera en que el esmalte se ha de aplicar al sustrato.

65

ES 2 603 608 T3

La lechada de esmalte de la presente invención se puede aplicar a cuerpos cerámicos crudos o cocidos, como porcelana, vajillas, azulejos, tejas, ladrillos, productos de arcilla pesada y equipamiento sanitario utilizando cualquiera de las técnicas convencionales de aplicación conocidas a los expertos en la técnica. Técnicas de aplicación tales como aplicaciones de disco y campana, inmersión, aspersion, serigrafía, cepillado y electrostáticas se pueden emplear.

La lechada de esmalte divulgada es estable en almacenamiento durante varios días sin cambio de su perfil reológico y se puede utilizar como si estuviera recién preparada.

EJEMPLOS

0047] En los siguiente ejemplos la viscosidad se midió por medio de un viscosímetro Gallenkamp® a 20°C, 0 cilindro 11/16", cable de torsión 30 SWG, tiempo cero y la densidad se determinó con un picnómetro.

Preparación de esmectita granulada

Se prepararon 100 g de una solución acuosa de carboximetilcelulosa de sodio al 4% en peso (contenido activo > 98%; DS = 0,8; viscosidad LVT Brookfield® 4% en peso en agua, a 60 rpm, 25°C, 55 mPa*seg) en un vaso de precipitado de vidrio de 250 ml. Se añadieron 40 g de una esmectita en forma de polvo (90% en peso < 80 micras) a la solución anterior.

La mezcla se agitó por medio un agitador mecánico de alta velocidad que funciona a 1000 rpm y que está equipado con un propulsor de ocho palas durante 10 minutos.

La pasta así obtenida se transfirió a un horno a 60°C durante 28 horas. Se obtuvo un material con una humedad residual de aproximadamente 8% en peso.

Este agregado de esmectita seca se trituró por medio de una batidora de cocina con vaso y se tamizó en tamices de acero inoxidable de ASTM para seleccionar sólo granos con una dimensión de partícula comprendida en la gama entre 250 y 1,000 micras.

Formulación de modificadores de reología

Dos modificadores de reología, mezcla 1 (comparativa) y mezcla 2 (según la invención), se prepararon con las composiciones mostradas en el tabla 1. Todos los componentes se mezclaron y se homogeneizaron en una bolsa de plástico de 250 g.

Tabla 1

Componente	Mezcla 1 (Comparativa)	Mezcla 2
Esmectita regular (90% en peso < 80 micras)	33	
Esmectita granulada (99% en peso 250-1000 micras)		33
Carboximetilcelulosa de sodio*	62	62
Biocida	2	3
Ácido etilenediamintetraacético	3	2

* Contenido activo > 95%; DS = 0,82; viscosidad L T Brookfield® 60 rpm, 20°C, solución en agua al 2%, 4100 mPa*seg;

Prueba de comportamiento de la disolución en agua

ES 2 603 608 T3

La capacidad de disolución en agua de los dos modificadores de reología, mezcla 1 (comparativa) y mezcla 2 (según la invención) se evaluó de la manera siguiente:

5 Se disolvieron 4 g de cada mezcla en 200 g de agua en un vaso de precipitado de vidrio de 250 ml por medio de un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un propulsor de ocho palas, funcionando a 320 rpm durante 10 minutos y después de eso a 1000 rpm durante 20 minutos.

10 Las soluciones se tamizaron en un tamiz ASTM de 150 micras con tara (malla de 100) y la cantidad de material no disuelto se determinó por la diferencia de peso después de secar al horno a 105°C durante 2 horas.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Solución 1 (comparativa)	Solución 2
Residuo seco	0,45% en peso	0,15% en peso

15

Prueba de comportamiento de la disolución en una lechada de esmalte

20 La capacidad de disolución en una lechada de esmalte de los dos modificadores de reología, mezcla 1 (comparativa) y mezcla 2 (según la invención) se evaluó de la manera siguiente:

Un esmalte líquido en blanco (sin modificador de reología) para equipamiento sanitario para baño se preparó al transferirlo en un frasco de 3000 ml:

25

- 1600 g de un esmalte blanco seco para equipamiento sanitario para baño estándar en forma de polvo
- 720 g de agua
- 1,28 g Reotan L comercializado por Lamberti S.p.A. (dispersante)
- 2080 g de medios de trituración de alúmina

30

El esmalte líquido en blanco se molió en un molino de frasco durante 15 minutos y luego se vertió en un vaso de precipitado de vidrio de 2000 ml separando el medio triturado con un tamiz de 3 mm.

35

Los parámetros principales de la lechada de esmalte así obtenida fueron (a 20°C):

40

- Densidad 1760 g/l
- Viscosidad Gallenkamp: 340°

45

1) Evaluación de residuo después de un tiempo de disolución estándar.

Dos porciones de 270 g cada una de la lechada de esmalte se vertieron en 2 vasos de precipitado de vidrio de 250 ml.

50 Se añadieron 0,55 g (0,3% como peso seco) de la mezcla 1 del modificador de reología 1 (comparativa) a uno de ellos (lechada 1), 0,55 g (0,3% como peso seco) de la otra mezcla 2 del modificador de reología a la segunda lechada (lechada 2). Ambas mezclas se agitaron por medio de un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un propulsor de ocho álabes, funcionando a 650 rpm durante 2 minutos y después de eso a 1000 rpm durante 8 minutos.

55

Los parámetros principales de las lechadas de esmalte así obtenidas fueron (a 20°C):

60

Lechada 1 (Comparativa)

- Densidad 1755 g/l
- Viscosidad de Gallenkanp: 310°

5

Lechada 2

- Densidad 1754 g/l
- Viscosidad de Gallenkanp: 272°

10

A continuación, los esmaltes se tamizaron en un tamiz ASTM de 150 micras con tara (malla de 100) y la cantidad de material no disuelto, que por supuesto también comprende pequeñas cantidades de minerales que componen el esmalte, se determinó por la diferencia de peso después de secar al horno a 105°C durante 2 horas. Se obtuvieron siguientes resultados:

15

	Lechada 1 (Comparativa)	Lechada 2
Residuo seco	0,70% en peso	0,20% en peso

20

2) Evaluación de los tiempos de procesamiento.

25

Varias porciones de 270 g cada una de la lechada de esmalte se vertieron en vasos de precipitado de vidrio de 250 ml.

30

En una serie de muestras (lechada 1) 0,55 g cada una (0,3% en peso seco) de la mezcla 1 del modificador de reología (comparativa) se añadieron, en una segunda serie de muestras (lechada 2) 0,55 g cada una (0,3% en peso seco) de la mezcla 2 del modificador de reología. Todas las muestras se agitaron por medio de un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un propulsor de ocho álabes durante 2 minutos a 650 rpm y luego a 1000 rpm para los minutos restantes.

35

Cada muestra, después de agitarla, se tamizó con un tamiz ASTM de 150 micras con tara (malla de 100) y la cantidad de material no disuelto, que por supuesto también incorpora una pequeña cantidad de los minerales que componen el esmalte, se determinó por la diferencia de peso después de secar al horno a 105°C durante 2 horas. La prueba se interrumpió cuando la cantidad de residuo estuvo debajo de 0,001% en peso. El tiempo necesario para alcanzar este valor, con equipo de laboratorio, da una evaluación general y subestimada de los tiempos de procesamiento industrial.

40

Se obtuvieron siguientes resultados (tabla 2):

45

Tabla 2

	Lechada 1 (Comparativa)	Lechada 2
Residuo seco- 10 minutos	0,70% en peso	0,20% en peso
Residuo seco- 15 minutos	0,19% en peso	<0,001% en peso
Residuo seco- 30 minutos	0,003% en peso	
Residuo seco- 45 minutos	<0,001% en peso	

[0066] Los resultados de las pruebas de comportamiento de disolución muestran que el modificador de reología de la invención tienen un mejor comportamiento de disolución en comparación con un modificador de reología de la técnica anterior. Debido a esta característica el uso del modificador de reología de la invención permite un menor tiempo de procesamiento industrial y procedimientos más sencillos para la preparación de la lechada de esmalte, junto con una dosificación más sencilla y más precisa del modificador de reología y muy buen comportamiento reológico del esmalte, que previene los problemas de goteo o manchado y gran acción aglutinante que evita el escurrimiento y la liberación de polvo.

Tabla 1

Componente	Mezcla 1 (Comparativa)	Mezcla 2
Esmectita regular (90% en peso < 80 micras)	33	
Esmectita granulada (99% en peso 250-1000 micras)		33
Carboximetilcelulosa de sodio*	62	62
Biocida	2	3
Ácido etilenediamintetraacético	3	2
* Contenido activo > 95%; DS = 0,82; viscosidad L T Brookfield® 60 rpm, 20°C, solución en agua al 2%, 4100 mPa*seg;		

Prueba de comportamiento de disolución en agua.

La capacidad de disolución en agua de los dos modificadores de la reología, Mezcla 1 (Comparativo) y la Mezcla de 2 (según la invención), se evaluó de la siguiente forma:

Se disolvieron 4 g de cada mezcla en 200 g de agua en un vaso de precipitados de vidrio de 250 ml por medio de agitador mecánico de alta velocidad equipado con un impulsor de ocho palas, funcionando a 320 rpm durante 10 minutos y después de ese a 1000 rpm durante 20 minutos.

Las soluciones se tamizaron en un tamiz ASTM de 150 micras (malla de 100) y la cantidad de material no disuelto se determinó por diferencia de peso después de secar al horno a 105°C durante 2 horas. Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Solución 1 (comparativa)	Solución 2
Residuo seco	0,45% en peso	0,15% en peso

Prueba de comportamiento de la disolución en una lechada de esmalte

La capacidad de disolución en una lechada de esmalte de los dos modificadores de reología, mezcla 1 (comparativa) y mezcla 2 (según la invención) se evaluó de la manera siguiente:

Un esmalte líquido en blanco (sin modificador de reología) para equipamiento sanitario para baño se preparó al transferirlo en un frasco de 3000 ml

ES 2 603 608 T3

- 5
- 1600 g de un esmalte blanco seco para equipamiento sanitario para baño estándar en forma de polvo
 - 720 g de agua
 - 10,28 g Reotan L comercializado por Lamberti S.p.A.. (dispersante)
 - 2080 g medios de trituración de alúmina

10 El esmalte líquido en blanco se molió en un molino de frasco durante 15 minutos y luego se vertió en un vaso de precipitado de vidrio de 2000 ml separando el medio triturado con un tamiz de 3 mm.

Los parámetros principales de la lechada de esmalte así obtenida fueron (a 20°C):

- 15
- Densidad: 1,760 g/l
 - Viscosidad Gallenkanp: 340°

20 *1) Evaluación de residuo después de un tiempo de disolución estándar.*

Dos porciones de 270 g cada una de la lechada de esmalte se vertieron en 2 vasos de precipitado de vidrio de 250 ml.

25 Se añadieron 0,55 g (0,3% como peso seco) de la mezcla 1 (comparativa) del modificador de reología a uno de ellos (lechada 1), 0,55 g (0,3% como peso seco) de la otra mezcla 2 del modificador de reología a la segunda lechada (lechada 2). Ambas mezclas se agitaron por medio de un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un propulsor de ocho álabes, funcionando a 650 rpm durante 2 minutos y después de eso a 1000 rpm durante 8 minutos.

30 Los parámetros principales de las lechadas de esmalte así obtenidas fueron (a 20°C):

Lechada 1 (Comparativa)

- 35
- Densidad: 1,755 g/l
 - Viscosidad Gallenkanp: 310°

40 Lechada 2

- Densidad: 1,754 g/l
- Viscosidad Gallenkanp: 272°

45 A continuación, los esmaltes se tamizaron en un tamiz ASTM de 150 micras con tara (malla de 100) y la cantidad de material no disuelto, que por supuesto también comprende pequeñas cantidades de minerales que componen el esmalte, se determinó por la diferencia de peso después de secar al horno a 105°C durante 2 horas. Se obtuvieron siguientes resultados:

50

	Lechada 1 (comparativa)	Lechada 2
Residuo seco	0,45% en peso	0,15% en peso

55 2) Evaluación de los tiempos de procesamiento.

Varias porciones de 270 g cada una de la lechada de esmalte se vertieron en vasos de precipitado de vidrio de 250 ml.

60

ES 2 603 608 T3

5 En una serie de muestras (lechada 1) 0,55 g cada una (0,3% en peso seco) de la mezcla 1 del modificador de reología (comparativa) se añadieron, en una segunda serie de muestras (lechada 2) 0,55 g cada una (0,3% en peso seco) de la mezcla 2 del modificador de reología. Todas las muestras se agitaron por medio de un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un propulsor de ocho álabes durante 2 minutos a 650 rpm y luego a 1000 rpm para los minutos restantes.

10 Cada muestra, después de agitarla, se tamizó con un tamiz ASTM de 150 micras con tara (malla de 100) y la cantidad de material no disuelto, que por supuesto también incorpora una pequeña cantidad de los minerales que componen el esmalte, se determinó por la diferencia de peso después de secar al horno a 105°C durante 2 horas. La prueba se interrumpió cuando la cantidad de residuo estuvo debajo de 0,001% en peso. El tiempo necesario para alcanzar este valor, con equipo de laboratorio, da una evaluación general y subestimada de los tiempos de procesamiento industrial.

15 Se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 2):

Tabla 2

	Lechada 1 (Comparativa)	Lechada 2
Residuo seco- 10 minutos	0,70% en peso	0,20% en peso
Residuo seco- 15 minutos	0,19% en peso	<0,001% en peso
Residuo seco- 30 minutos	0,003% en peso	
Residuo seco- 45 minutos	<0,001% en peso	

20

25 Los resultados de las pruebas de comportamiento de disolución muestran que el modificador de reología de la invención tienen un mejor comportamiento de disolución en comparación con un modificador de reología de la técnica anterior. Debido a esta característica el uso del modificador de reología de la invención permite un menor tiempo de procesamiento industrial y procedimientos más sencillos para la preparación de la lechada de esmalte, junto con una dosificación más sencilla y más precisa del modificador de reología y muy buen comportamiento reológico del esmalte, que previene los problemas de goteo o manchado y gran acción aglutinante que evita el escurrimiento y la liberación de polvo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Modificador de reología para esmaltes cerámicos que comprende:
- a) de 15 a 80% en peso de una arcilla granulada hinchable en agua con más de 90% en peso de las partículas con un tamaño comprendido entre 0,15 y 3 mm;
- 10 b) de 10 a 85% en peso de carboximetilcelulosa;
- c) de 0 a 50% en peso de otra goma natural;
- 15 siempre y cuando la suma de a) y b) representa al menos un 40% en peso del modificador de reología y la suma de a), b) y c) representa al menos un 85% en peso del modificador de reología.
2. Modificador de reología según la reivindicación 1, que comprende:
- 20 a) de 30 a 70% en peso de una arcilla granulada hinchable en agua con más de 90% en peso de las partículas con un tamaño comprendido entre 0,15 y 3 mm;
- 25 b) de 30 a 70% en peso de carboximetilcelulosa;
- c) de 0 a 20% en peso de otra goma natural.
3. Modificador de reología según la reivindicación 1, en donde la arcilla granulada hinchable en agua a) se prepara utilizando arcilla hinchable en agua escogida entre bentonita, montmorillonita, caolinita, hectorita, atapulgita y esmectita o sus mezclas y que tiene radiotelegrafía con más de 90% en peso de las partículas con tamaño comprendido entre 0,2 y 1 mm.
- 35 4. Modificador de reología según la reivindicación 1, en el que la carboximetilcelulosa b) tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,5 y 1,5 y una viscosidad Brookfield LVT® al 2% en peso en agua, 60 rpm y 20°C, de 50 a 30,000 mPa*s.
- 40 5. Modificador de reología según la reivindicación 4, caracterizado por que la carboximetilcelulosa b) tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,6 y 1,2 y una viscosidad Brookfield LVT® al 2% en peso en agua, 60 rpm y 20°C, de 1,000 a 15,000 mPa*s.
6. Modificador de reología según la reivindicación 5, en caracterizado por que la carboximetilcelulosa b) tiene más de 90% en peso de partículas con un tamaño comprendido entre 0,05 y 2 mm o se ha granulado.
- 45 7. Modificador de reología según la reivindicación 1, caracterizado por que la goma natural c) se elige entre derivados de celulosa, diferentes de CMC, almidón y derivados de almidón, goma guar y derivados de goma guar, goma de xantano, goma arábica, goma de tragacanto y sus mezclas.
- 50 8. Modificador de reología según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende hasta 15% en peso de uno o más aditivos seleccionados de conservantes, biocidas, agentes secuestrantes, antiespumantes, dispersantes, aglutinantes, defloculantes, coagulantes y agentes de nivelación.