

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 081**

51 Int. Cl.:

C04B 41/86 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

C03C 8/14 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2013 PCT/IB2013/055285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO2014006548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2013 E 13765452 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2867186**

54 Título: **Material cerámico para decoración y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

02.07.2012 IT MI20121163

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

05.04.2017

73 Titular/es:

**SYSTEM S.P.A. (100.0%)
Via Ghiarola Vecchia 73, Fiorano Modenese
41100 Modena, IT**

72 Inventor/es:

**STEFANI, FRANCO y
CAMORANI, CARLO ANTONIO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 608 081 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

Material cerámico para decoración y proceso para su preparación

5 La presente invención se refiere a un material granular para la decoración de control digital, el uso del mismo como material decorativo, y un proceso para la preparación del mismo.

Antecedentes de la técnica

10 Se conocen sistemas de decoración, denominados sistemas de control digital en seco, en los que se prevé para preformar, en una superficie de la cinta o de transferencia, una imagen que consiste en un líquido eyectado desde el aparato de inyección de tinta, fabricar un material de decoración en forma de un polvo o gránulos que se adhieran a esta imagen (de ahí el nombre de decoración "en seco"), y posteriormente transferir la decoración así obtenida sobre la superficie de recepción del objeto a decorar.

15 En comparación con las tecnologías de inyección de tinta tradicionales, estos sistemas tienen la ventaja de eliminar todos los riesgos posibles de obstrucción y deterioro en el delicado aparato de inyección de tinta ya que el material de decoración no pasa a través del aparato de inyección de tinta, que se limita a trabajar con líquidos simples desprovistos de suspensiones sólidas.

20 Ejemplos de dichos sistemas se describen en los documentos IT1314624, WO2005025828 y WO2007096746, en los que el líquido previsto es agua, que es particularmente conveniente debido a sus características fisicoquímicas y ecológicas.

25 Los materiales de decoración disponibles comercialmente para esta y otras tecnologías denominadas "en seco" han de exhibir buena fluidez y una dispersión mínima de polvos finos en el ambiente, y producirse, de este modo, en forma de gránulos utilizando diferentes métodos.

30 Un primer tipo de material se obtiene con una tecnología que proporciona un molido en húmedo de las materias primas y la posterior atomización con el fin de obtener gránulos pseudo-esféricos. No obstante, debido al hecho de que también contienen necesariamente materiales plásticos (arcilla, caolín, etc.) y otros aditivos (agentes aglutinantes, diluyentes, de suspensión, etc.), en contacto con la inyección de tinta con agua, estos gránulos tienden a desintegrarse en la superficie, por consiguiente, la parte restante se pega permanentemente a la superficie de transferencia.

35 Un segundo tipo de material granular se obtiene mediante un método que comprende las siguientes etapas:

- molido en húmedo de las materias primas al igual que en el caso anterior;
- secado y cocción de la suspensión así obtenida en el interior de los recipientes fabricados de material refractario con el fin de obtener (por ablandamiento por fusión) un material semi-acabado compacto;
- 40 - prensado del material semi-acabado y clasificación para obtener el tamaño de partículas deseado.

Un ejemplo de un material de dicho segundo tipo puede hallarse en el documento EP2014629.

45 Un tercer tipo de material granular conocido en la materia se obtiene por medio de un método que comprende las siguientes etapas:

- fusión de una composición vítrea en el interior de un horno de fusión;
- enfriamiento rápido de la masa fundida con agua cuando esta sale del horno de fusión;
- 50 - prensado y clasificación.

Cuando se utilizan los materiales antes mencionados del segundo y tercer tipo, las dificultades se producen durante la separación de la superficie de transferencia, puesto que los gránulos no son muy absorbentes, el agua tiende a permanecer en la zona interfacial entre el gránulo y la superficie de transferencia, impidiendo así la separación. Es más, puesto que estos gránulos son de naturaleza afilada y abrasiva, el deterioro o rotura puede producirse en la superficie de transferencia. Por último, esta tecnología de producción es claramente laboriosa y costosa.

60 Un cuarto tipo de material granular conocido en la materia para su uso como material de decoración se compone de microesferas de vidrio. Estas no presentan problemas de abrasividad pero son difíciles de separar de la superficie de transferencia debido a su falta de absorbencia.

65 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es resolver los problemas descritos previamente, proporcionando un material de decoración granular que no experimente desintegración al contacto con el agua y pueda utilizarse con facilidad y convenientemente en técnicas de decoración de control digital, en particular, en la tecnología de decoración de inyección de tinta con base de agua en "seco".

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un material granular para la decoración de control digital, preferentemente mediante máquinas de decoración de inyección de tinta con base de agua, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- a) molido de una composición sólida que comprende materias primas cerámicas, preferentemente en presencia de agua;
- b) granulación de la composición molida de la etapa a) en forma de aglomerados que tienen tamaños comprendidos entre 0,02 mm y 2 mm; y;
- c) calcinación de dichos aglomerados a una temperatura de al menos 500 °C.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un material granular para la decoración de control digital, preferentemente utilizando máquinas de decoración de inyección de tinta con base de agua, obtenido (u obtenible) con el proceso descrito previamente.

En un aspecto adicional, la invención se refiere al uso de dicho material granular como material decorativo, preferentemente para baldosas cerámicas.

Por lo tanto, en un aspecto adicional, la invención se refiere a una superficie decorada con el presente material, preferentemente una superficie cerámica.

Descripción de las figuras

- Figura 1: sección transversal esquemática de un gránulo del material de decoración de la invención tras la etapa b) de granulación por atomización.
- Figura 2: sección transversal esquemática de un gránulo del material de decoración de acuerdo con la invención, en la fase final del proceso de calcinación c).
- Figura 3: sección transversal esquemática de un gránulo del material de decoración de la invención durante una operación de decoración de control digital.

Descripción detallada

Como se ha mencionado previamente, la presente invención se refiere a un proceso que posibilita un material granular que se va a obtener para su uso en la decoración de control digital, y que comprende las etapas de molido y granulación de una composición sólida que comprende materias primas cerámicas, que se caracteriza por una etapa posterior de calcinación a una temperatura de al menos 500 °C.

En particular, en la etapa de molido a) del presente proceso, una composición sólida que comprende materias primas cerámicas, opcionalmente en una mezcla con al menos otro componente aditivo como se describe a continuación, se somete a molido, utilizando normalmente técnicas conocidas en la materia, tales como, por ejemplo, molido en húmedo o en seco. En particular, el molido tiene la finalidad de reducir el tamaño de los gránulos de los diversos componentes y homogeneizar la distribución de los mismos. Preferentemente, al final de la etapa de molido, la composición tendrá un tamaño de partículas inferior a 0,04 mm, más preferentemente inferior a 0,02 mm.

En una realización preferente, la composición sólida que comprende materias primas cerámicas se somete a molido en húmedo, en presencia de un agente de dispersión adecuado, tal como agua, preferentemente utilizando un molino de tambor intermitente.

Dicha composición sólida que comprende materias primas cerámicas puede prepararse en el sitio o prepararse igualmente en una etapa precedente, por medio de técnicas conocidas, y utilizarse en el momento de necesidad.

"Materias primas cerámicas" significa un material conocido por el experto en la materia, generalmente fabricadas por compuestos inorgánicos, tales como, por ejemplo, caolín, arcilla, bentonita, dióxido de titanio, arena de rutilo, feldespato sódico, feldespato potásico, nefelina, pegmatita, fluorita, espodumeno, talco, cuarzo, wollastonita, sílice, alúmina, silicato de circonio, magnesio, titanio, cinc, cobalto, hierro, cromo, cobre, manganeso, selenio, cadmio, cerio, estaño, plomo y óxido de circonio, etc., bario, calcio, carbonato de litio y estroncio, etc., materiales semi-acabados, tales como fritas, pigmentos colorantes, esmaltes, etc. Dichas materias primas cerámicas están disponibles en el mercado y pueden adquirirse por ejemplo en: Balco S.p.a, Sassuolo (MO); Colorobbia Italia Spa, Sovigliana Vinci (FI); Smalticeram Unicer S.p.a, Roteglia de Castellarano (RE); e Inco Industria colori S.r.l. Montebonello PAVULLO (MO).

En una realización adicional, la composición sólida de la etapa a) comprende el material de cerámica descrito previamente, en una mezcla con al menos un componente orgánico y/o inorgánico adicional capaz de descomponerse y liberarse en forma de gas, a altas temperaturas, es decir, a temperaturas superiores a al menos 300 °C, preferentemente superiores a al menos 500 °C. A tal fin, los componentes aditivos preferentes se

- 5 seleccionan entre el grupo que consiste en: cáscaras de cereales, preferentemente cáscaras de arroz, almidones, carbón, sulfatos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos y harinas de cereales, siendo estas últimas particularmente preferentes. Se ha observado, de hecho, que gracias a la presencia de al menos dichos aditivos, es posible aumentar la porosidad del material granular obtenible con el presente proceso, y, por consiguiente, obtener una separación más fácil del material de decoración de la superficie de transferencia.
- 10 Opcionalmente, la composición sólida que comprende el material cerámico puede contener otros aditivos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, agentes de unión, tensioactivos, agentes de suspensión, diluyentes, defloculantes, y similares, que pueden utilizarse tanto individualmente como en una mezcla.
- 15 Cuando está presente, el aditivo se utiliza en cantidades comprendidas entre 1 % y 20 % en peso, respecto a la cantidad de materias primas de cerámica utilizada, preferentemente en cantidades comprendidas entre 5 y 15 %, incluso más preferentemente entre 5 y 10 %.
- 20 Por lo tanto, en una realización preferente, la composición inicial comprende materias primas cerámicas en una mezcla con al menos una harina de cereal en un porcentaje en peso comprendido entre 5 y 7 %.
- 25 En una realización igualmente preferente, la composición inicial comprende materias primas cerámicas en una mezcla con al menos un aditivo defloculante con el fin de hacer que la suspensión acuosa sea más líquida durante la etapa de molido en húmedo, permitiendo, de este modo, que la cantidad de agua utilizada para la dispersión se reduzca. A este respecto, ejemplos de aditivos defloculantes que pueden utilizarse son sales de polifosfato o silicatos alcalinos o alcalinotérreos, preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en: tripolifosfato sódico y silicato sódico. Preferentemente, dicho agente defloculante está presente en un porcentaje en peso comprendido entre 0,2 y 2 %, con relación al peso total del material cerámico de partida.
- 30 La etapa de molido a) tiene lugar generalmente a temperatura ambiente (es decir, comprendida entre 15 y 40 °C), durante un tiempo que varía en general de acuerdo con la cantidad de material utilizado y del tipo de sistema utilizado para el molido.
- 35 Al final de la etapa a), la composición molida se somete a la etapa b) de granulación para formar aglomerados que tienen tamaños comprendidos entre 0,02 mm y 2 mm, preferentemente comprendidos entre 0,04 y 0,15 mm.
- El término "aglomerado" indica un gránulo compuesto de pequeños agregados de partículas de materias primas cerámicas molidas.
- 40 En una realización preferente de la invención, la etapa b) se produce por atomización; aún más preferentemente se lleva a cabo utilizando un atomizador de torre cilíndrica con la parte inferior cónica convergiendo de forma descendente.
- 45 Generalmente, la temperatura de funcionamiento durante la etapa b) se comprende entre 400 °C y 900 °C, en función, por ejemplo, del tipo de atomizador y eficiencia, y del tipo de material cerámico que se va a atomizar.
- En una realización preferente, la etapa b) de granulación se produce en presencia de al menos un agente de agregación, tal como, por ejemplo, derivados de celulosa o silicatos alcalinos, preferentemente seleccionados entre el grupo que consiste en: carboximetilcelulosa (CMC) y silicato de sodio.
- 50 Al final de la granulación, los aglomerados se someten a la etapa c) de calcinación posterior, por medio de la cual se obtiene el material granular para la decoración de control digital de acuerdo con la invención. En particular, la etapa de calcinación se produce a una temperatura de al menos 500 °C, es decir, tal como para hacer dichos agregados estables y no desintegrables en agua, y capaz de mantener un grado de porosidad, expresado como volumen libre entre las partículas, preferentemente de al menos 10 %, más preferentemente de al menos 30 %, e incluso más preferentemente comprendido entre 30 % y 50 % del volumen total. Por lo tanto, las temperaturas de calcinación preferentes son superiores a 600 °C, incluso más preferentemente superiores a 1.000 °C.
- 55 Ventajosamente, la etapa c) de calcinación permite que el agua presente de manera natural en las materias primas de cerámica utilizadas en el presente proceso se elimine y, además, permite la combustión de los materiales orgánicos y de los compuestos derivantes, por ejemplo, de cualquiera de los componentes aditivos presentes en la composición sólida inicial, como se ha descrito previamente, tales como carbonatos, sulfatos, y similares. Dicha eliminación, de hecho, contribuye al aumento de la porosidad del material final, ya que sirve para aumentar el volumen libre, lo que significa el espacio presente entre las distintas partículas que componen el material final.
- 60 El tamaño de los gránulos que constituyen el material de la invención se comprende preferentemente entre 0,02 mm y 2 mm, preferentemente comprendido entre 0,04 y 0,15 mm, incluso más preferentemente comprendido entre 0,04 y 0,10 mm. La porosidad del material de la invención, expresada como el volumen libre entre las partículas, es de al menos 10 %, más preferentemente al menos 30 %, e incluso más preferentemente comprendido entre 30 y 50 % del volumen total. Los valores más elevados de volumen libre conducen ventajosamente a mejores características del
- 65

producto final en términos de una mejor absorción de agua y, por consiguiente, hacen que sea posible obtener una separación más fácil del material de decoración de la superficie de transferencia.

5 La etapa c) del presente proceso de preparación de un material granular para uso decorativo se produce generalmente durante un tiempo, tal como para asegurar una unión suficiente en los puntos de contacto entre las diversas partículas, mientras se mantiene la porosidad a valores descritos previamente. En una realización, la calcinación tiene lugar durante un tiempo de al menos 1 minuto, preferentemente durante un tiempo comprendido entre 10 y 30 minutos.

10 Opcionalmente, y de acuerdo con una realización preferente de la invención, la etapa c) de calcinación puede estar precedida por una etapa de tamizado a fin de seleccionar aglomerados que tienen tamaños específicos.

15 Ventajosamente, el proceso de la presente invención hace posible la obtención de un material "inerte", es decir, un material capaz de no permanecer apilado en la superficie de transferencia de la máquina de decoración en presencia de agua. Es más, el presente proceso hace que sea posible realizar un material granular fino, no abrasivo, económico, con buena fluidez y compuesto de gránulos que tienen una alta porosidad y un valor controlable, y puede utilizarse con facilidad y convenientemente en técnicas de decoración de control digital, en particular, en la tecnología de decoración de inyección de tinta con base de agua en "seco".

20 Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un material granular para la decoración de control digital, preferentemente utilizando máquinas de decoración de inyección de tinta con base de agua, obtenido (u obtenible) con el proceso de la presente invención como se ha descrito previamente.

25 La invención puede representarse en una realización preferente por las figuras adjuntas a la presente. En particular, la figura 1 ilustra un gránulo (1) obtenido tras la etapa b) de granulación por atomización y comprende una serie de partículas (2) del material cerámico utilizado mezclado con otras partículas de un componente aditivo (3), tales como, por ejemplo, harina de cereales en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso.

30 Estos gránulos se originaron mezclando entre sí los diversos elementos (2) y (3) en presencia de agua como agente de dispersión y sometiendo la suspensión así obtenida a la etapa a) de molido y posterior granulación por atomización. La calcinación final a una temperatura de aproximadamente 1.000 °C provocó la combustión de las partículas del componente aditivo (3), dejando cavidades (4) en el gránulo (1) como se indica en la figura 2.

35 El material granular de la presente invención es particularmente adecuado para la decoración de control digital, preferentemente por medio de máquinas de decoración de inyección de tinta con base de agua. De hecho, como se ilustra por ejemplo en la figura 3, cuando un gránulo (1) del presente material se coloca en contacto con agua (5) presente en la cinta de transferencia de la máquina de decoración, el gránulo (1) absorbe inmediatamente el agua (5), normalmente debido a la capilaridad, de modo que el gránulo es capaz de separarse con facilidad de la propia cinta, sustancialmente sin someterse a la desintegración y sin dejar residuos en la superficie de la propia cinta.

40 Ventajosamente, el presente material posee características de solidez, resistencia al proceso de decoración digital y facilidad de preparación de manera tal que su uso es conveniente tanto desde el punto de vista de coste y ambiental.

45 Por lo tanto, un aspecto adicional de la invención es el uso del material granular obtenido de acuerdo con el presente proceso, como material decorativo, preferentemente para técnicas de decoración de control digital.

50 En un aspecto adicional, la invención se refiere a una superficie sólida decorada con el material granular obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención, en el que dicha superficie es preferentemente una superficie de cerámica, incluso más preferentemente en forma de una baldosa.

La presente invención se ilustrará ahora en la parte experimental a continuación, sin que se tenga por objeto limitar el alcance de la misma de manera alguna.

55 Parte experimental

Ejemplo 1: proceso de preparación del material granular cerámico de la invención.

Tabla 1: Composición sólida de partida que comprende las siguientes materias primas cerámicas:

Materia prima cerámica	Peso (kg)
Frita MO5 (Micron)	51,7
Caolín Cam 40 (Ba-co)	4,9
V56 (Micron)	9,7

ES 2 608 081 T3

Materia prima cerámica	Peso (kg)
Zircobit MO5 (Colorobbia)	2
Talco 320 (Balco)	6,8
Alr 44 (Balco)	2
FsNaW30 (Bal-co)	20
Pigmento IC 18/999 (Inco)	2,9
Silicato sódico	1,8

Se añade agua (26 Kg) a la composición sólida de partida de la Tabla 1 y la suspensión así obtenida se somete a un molido en húmedo en un molino de tambor con bolas de alúmina sinterizadas hasta que se obtiene un tamaño de partículas inferior a 0,02 mm.

5 Posteriormente, se somete a la etapa de atomización con boquillas nebulizadoras de aire de 0,9 mm de diámetro de la empresa PNR Italia S.r.l a una presión para la suspensión líquida de 1 bar y a una presión de nebulización de aire de 2,5 bar a una temperatura de aproximadamente 850 °C. El tamizado se realiza después para eliminar la fracción con un tamaño de partículas superior a 0,18 mm, y luego la etapa de calcinación final se lleva a cabo en un horno de mufla intermitente durante un periodo de 15 minutos a 900 °C, con el material granulado dispuesto en capas de 12 mm de alto, con el fin de obtener un material final con una distribución de tamaño de partículas de 90 % en peso comprendido en el intervalo de 0,03 mm a 0,15 mm.

15 La porosidad volumétrica de los gránulos es de 42 %.

En el ensayo de decoración, el material granulado se separa de la cinta de transferencia sin dejar residuos significativos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de preparación de un material granular para la decoración de control digital, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) molido de una composición sólida que comprende materias primas cerámicas, preferentemente en presencia de agua;
 - 10 b) granulación de la composición molida de la etapa a) en forma de aglomerados que tienen tamaños comprendidos entre 0,02 mm y 2 mm; y;
 - 10 c) calcinación de dichos aglomerados a una temperatura de al menos 500 °C.
- 15 2. El proceso según la reivindicación 1, en el que dicha composición sólida comprende además al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en: cáscaras de cereales, preferentemente cáscaras de arroz, almidones, carbón, sulfatos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, harinas de cereales, aglutinantes, tensioactivos, agentes de suspensión, agentes diluyentes y desfloculantes, y mezclas de los mismos.
- 20 3. El proceso según la reivindicación 2, en el que dichos desfloculantes se seleccionan entre el grupo que consiste en: una sal de polifosfato y un silicato alcalino o alcalinotérreo, preferentemente tripolifosfato sódico y silicato sódico.
- 20 4. El proceso según la reivindicación 2 o 3, en el que dicho al menos un aditivo está presente en una cantidad comprendida entre 1 % y 20 % en peso con respecto a la cantidad de materias primas cerámicas utilizada, preferentemente en una cantidad comprendida entre 10 y 15 %.
- 25 5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa b) de granulación se produce por atomización con el fin de obtener aglomerados que tienen un tamaño comprendido entre 0,02 mm y 2 mm, preferentemente entre 0,04 y 0,15 mm.
- 30 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa b) de granulación se produce en presencia de al menos un agente de agregación seleccionado entre el grupo que consiste en: derivados de celulosa y silicatos alcalinos.
- 35 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa c) de calcinación se produce a una temperatura superior a 600 °C, e incluso más preferentemente a una temperatura superior a 1.000 °C.
- 40 8. Un material granular para la decoración de control digital, obtenido con el proceso según las reivindicaciones 1-7.
- 40 9. El material granular según la reivindicación 8, en el que el volumen libre entre las partículas es al menos 10 %.
- 40 10. El material granular según la reivindicación 9, en el que el volumen libre entre las partículas es al menos 30 % y preferentemente comprendido entre 30 y 50 % del volumen total.
- 45 11. Un uso del material granular según las reivindicaciones 8-10 como material decorativo, preferentemente por medio de una tecnología de decoración de control digital que emplea máquinas de decoración de inyección de tinta con base de agua.

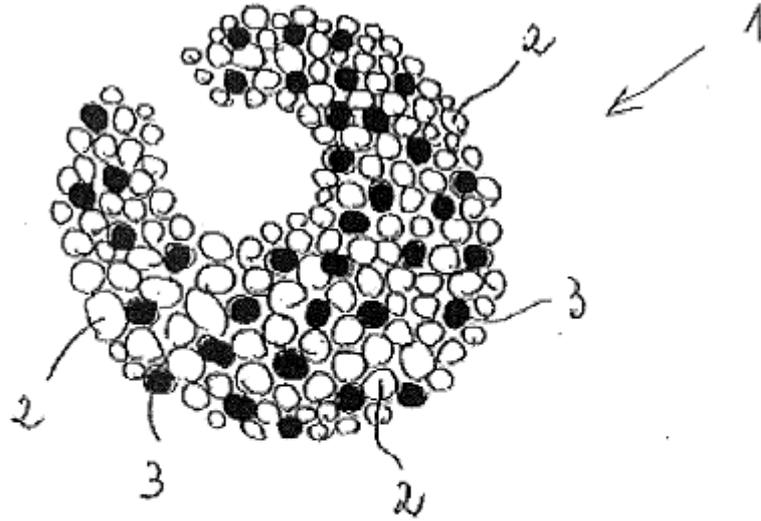


Fig. 1

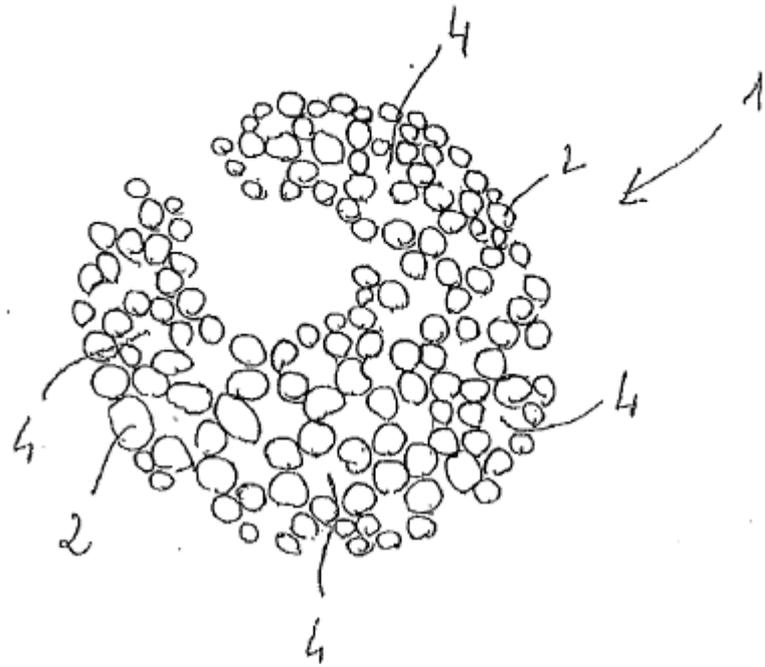


Fig. 2

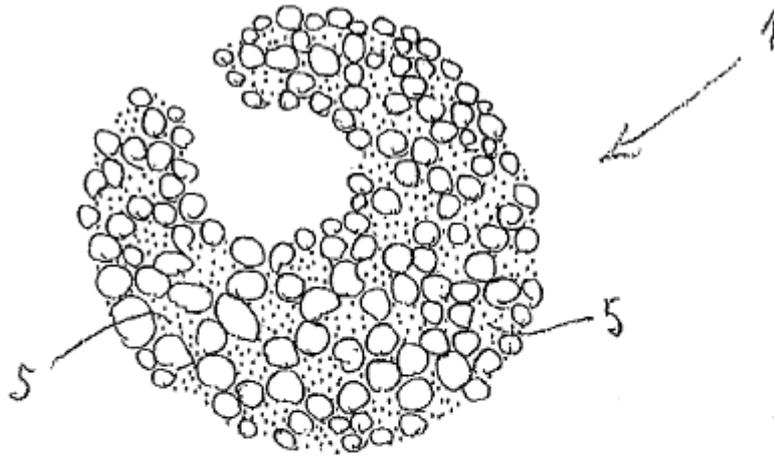


Fig. 3