



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 724 448

51 Int. Cl.:

C04B 41/89 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.01.2016 E 16000201 (0)
Fecha y número de publicación de la concesión europea: 20.03.2019 EP 3199506

(54) Título: Procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 11.09.2019

(73) Titular/es:

SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA (100.0%) Independencia 21, 3° 50001 Zaragoza, ES

(72) Inventor/es:

CABALLERO LÓPEZ, MIGUEL ÁNGEL; PÉREZ APARICIO, JOAQUÍN JAVIER; NAVARRO PÉREZ, SANDRA y REVERTER IBÁÑEZ, SILVIA

(74) Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa

5 Descripción

Área técnica

- La presente invención se encuadra en el campo de los materiales para la industria cerámica, en particular esmaltes y tintas, destinados a su aplicación dentro del sector de la cerámica industrial, tanto para baldosas cerámicas como para cerámica estructural y sanitaria, con el fin de obtener efectos visuales o texturas especiales: brillo metálico, textura mate, superficies protegidas por desvitrificación de especies cristalinas, etc. Definiciones.
- La distribución de tamaño de partícula (en adelante expresada como DTP), ya sea de un polvo, un producto granular o partículas dispersas en un líquido, es una serie de valores que define la cantidad relativa, normalmente en masa o en volumen, de las partículas presentes ordenadas de acuerdo a su tamaño.
- d(v,n), generalmente expresado como Dn, es una colección de parámetros que permiten caracterizar una DTP y se define como el diámetro equivalente de partícula tal que una cantidad n (expresada en tanto por 1) del volumen de la muestra de control tiene un diámetro equivalente inferior a dicho valor. Por ejemplo: d(v,0.50), también expresado como D50 correspondería a la mediana de la DTP.
- d(v. 0.90), también expresado como D90, es el parámetro que se emplea habitualmente como límite superior de la DTP de las suspensiones de esmaltes.

Aspecto (brillo) metálico.. Es una cualidad o efecto de los materiales, caracterizada porque tanto el brillo como el color de los mismos varían con el ángulo de observación, de manera que el ojo humano lo asocia a un producto metálico (sin que necesariamente tengan una estructura atómica basada en enlaces metálicos). Es decir, se trata de una apariencia óptica no siempre relacionada con la composición química o estructural del producto. Un ejemplo característico de materiales con aspecto metálico sin serlo realmente son las pinturas de automóviles y los recubrimientos de infinidad de objetos de uso doméstico normalmente fabricados en plástico.

Dado que se trata de un efecto de apariencia visual, no resulta fácil expresarlo en términos numéricos. Aun así, dado que la apariencia metálica se relaciona con el cambio de coloración y brillo frente al ángulo de visión, es posible determinar una medida de esa apariencia metálica a partir de las medidas ópticas en función del ángulo. En la bibliografía pueden encontrarse diversas propuestas para la estimación del aspecto metálico. Por ejemplo, en automoción se suele emplear la ecuación 1.

$$FI = 2.69 \frac{\left(L_{15^{\circ}}^{*} - L_{110^{\circ}}^{*}\right)^{1.11}}{L_{45^{\circ}}^{* 0.86}}$$
 (1)

Donde L*15°, L*45° y L*110° son los valores de luminosidad determinados con un colorímetro espectrofotómetro multiángulo.

En cerámica son conocidos los efectos metálicos desde hace cientos de años, empleándose diversas técnicas para conseguirlos, desde tratamientos térmicos en reducción, suspensión de partículas de metales nobles en esmaltes cerámicos, esmaltes de silicatos de plomo que incluyen en su composición elevadas concentraciones de óxidos de metales de transición, y tintas conteniendo pigmentos cristalinos planos (similares a los empleados en las pinturas de automóviles). Salvo este último caso en el que el efecto metálico está basado en la aplicación de capas con pigmentos laminares reflectantes, en general, en cerámica los efectos metálicos son debidos a la presencia de microcristales de alta reflectividad desvitrificados en el seno del esmalte durante el correspondiente tratamiento térmico, que generan variaciones de brillo en función del ángulo, con picos de alta intensidad en ángulos intermedios (60°). En este caso, además, hay que añadir el hecho de que la decoración de brillo metálico se aplica sobre un esmalte vidriado que puede ser mate o brillante, afectando a las medidas de brillo del recubrimiento de la tinta. Por este motivo, se ha estimado en este caso un índice de aspecto metálico θM a partir de las medidas de brillo determinadas con un brillómetro multiángulo estándar, según la ecuación 2:

$$\theta_M = \theta_{60^{\circ}} - \theta_{85^{\circ}} \tag{2}$$

60

30

35

Donde θ60° and θ85° son los valores de brillo del recubrimiento medidos con un brillómetro multiángulo en Unidades de Brillo (UB).

5 La determinación de este índice metálico θM se ha combinado con la medida del color en coordenadas CIELAB: L* (luminosidad), a* (componente rojo-verde), b* (componente azul-amarillo), calculándose adicionalmente la saturación o cromaticidad C* según:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \qquad (3)$$

Penetración por succión capilar. Es un proceso físico por el cual un sólido poroso que actúa de sustrato absorbe un líquido a través de los canales de su red de poros. Un caso particular, como el estudiado en la presente invención, se produce cuando el líquido absorbido es una suspensión, con una concentración elevada de partículas con una determinada DTP.

Difusión química. A diferencia del proceso de penetración por succión, la difusión química es un proceso de transporte de material por movimiento atómico. En el caso de los esmaltes cerámicos, al tratarse de productos vítreos, se producen fenómenos de difusión química cuando éstos sufren el correspondiente tratamiento térmico o cocción y alcanzan su estado líquido. A diferencia de la difusión entre gases que conlleva un rápido movimiento de átomos y moléculas, la difusión líquida es un proceso lento caracterizado por un número elevado de interacciones atómicas.

Antecedentes de la invención

20

- La técnica de la impresión digital de baldosas utilizando máquinas dotadas de cabezales ink-jet o inyección de tinta es un sistema económico y de alta flexibilidad de proceso. Por estos motivos se ha generalizado su uso como procedimiento de decoración de baldosas cerámicas, tanto para la aplicación de tintas pigmentadas para la obtención de diseños, como para la aplicación de tintas especiales que den lugar a la obtención de efectos: mate, reactivos, brillantes, etc.
- Podemos encontrar descritos varios procedimientos relacionados, como por ejemplo en la Patente ES 2 131 466 "Procedimiento automático de decoración de substratos cerámicos", que describe de forma genérica el uso del sistema de inyección de tintas en cerámica.
- Generalmente, todas las tintas de inyección empleadas en decoración de productos cerámicos se aplican sobre esmaltes vítreos, por lo que estamos ante decoraciones cerámicas multicapa. Inicialmente las tintas para uso cerámico se desarrollaron a partir de sales solubles de diversos metales, como en ES 2 152 100 T3 "Solución de cloruro de rutenio acuosa para teñir de negro superficies de cerámica" o en ES 2 238 332 T3 "Tintas individuales y juego de tintas para uso en la impresión en color por inyección de tinta de artículos y de superficies de cerámica esmaltada". Sin embargo, dado que las piezas cerámicas son posteriormente sometidas a tratamientos térmicos en los que se produce la fusión del esmalte vítreo, muy pronto surgió el problema de la reacción de unas capas con otras, dado que la penetración no controlada de la tinta (una sal soluble) a lo largo del perfil de la capa de esmalte conducía a falta de estabilidad en el resultado de la decoración.
- Por este motivo, muy pronto las tintas de sales solubles fueron sustituidas por tintas pigmentadas, como en ES 2 289 916 "Dispersión coloidal de pigmentos cerámicos", donde se pretende evitar cualquier tipo de reacción química con la capa del esmalte inferior. Para ello se emplean pigmentos de la máxima estabilidad frente al vidriado, ya que una disolución parcial o total del pigmento conduciría a una grave pérdida de coloración. De hecho, incluso se han establecido algunos procedimientos, normalmente aplicando capas intermedias aislantes como en ES 2 439 941 "Método para impresión por inyección de tinta sobre substrato inorgánico", en donde precisamente se trata de evitar todo tipo de reacción química entre la capa de esmalte y la de tinta. Con estos procedimientos y tintas únicamente consiguen acabados en distintos colores por inyección, no siendo posible conseguir efectos especiales.
- Existen en el estado de la técnica aplicaciones de tintas que reivindican efectos especiales, brillo, mate, penetrante o metálico, como en US 2013/0265376, pero no se menciona ningún tipo de interacción entre las tintas y el sustrato sobre el que se aplican, por lo que se entiende que no existe reacción entre capas, o ésta no es intencionadamente pretendida.
- Sí existe un caso en el que se trata específicamente la reacción de una tinta y un esmalte para dar lugar a la obtención de efectos metálicos en productos cerámicos, ES 2 396 399 "Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por inyección", en el cual se descompone la formulación de esmalte cerámico conocida para obtener acabados metalizados, en dos compuestos separados: por un lado un esmalte con una

parte de los óxidos necesarios para la obtención del efecto metálico, aplicándolo convencionalmente sobre la base cerámica, y por otro lado una tinta metálica con la otra parte necesaria de los óxidos, aplicándola por inyección de tinta sobre la capa anterior, finalizando con un proceso de cocción. Como resultado se obtiene una baldosa cerámica con decoración de aspecto metálico.

En este caso, a diferencia de las tintas pigmentadas, en las que la estabilidad del pigmento en el seno del esmalte minimiza la disolución del mismo, se pretende llevar a cabo una reacción química entre los componentes de la tinta y los del esmalte. Sin embargo, en dicho procedimiento ES 2 396 399 no se indica nada respecto a la manera de controlar la reacción química generada, por lo que el resultado va a depender de multitud de factores tales como el método de aplicación, la cocción posterior del objeto cerámico, e incluso los tiempos de espera entre unas fases y otras. Esto podría dar lugar a un producto de aspecto variable no apto para la mayoría de los usos cerámicos, en los que se requiere una buena reproducibilidad y el cumplimiento de unos estrictos parámetros de calidad.

- Frente a esta problemática no existe solución técnica en el estado de la técnica, hasta donde nosotros conocemos. De hecho, en ninguna de las patentes localizadas se menciona ningún tipo de tratamiento físico del esmalte del sustrato destinado a controlar la penetración de las tintas empleadas ni la reacción química entre ambas capas. Por tanto, la cuestión representa todo un reto a superar.
- La presente invención supera los problemas comentados, no dejando al azar la interacción entre ambas capas, logrando mediante el control de los parámetros adecuados un ajuste preciso de la composición química a lo largo de todo el perfil de la capa del esmalte de sustrato. Dado que se trata de efectuar una reacción química entre dos capas superpuestas, la innovación aquí presentada resuelve el mecanismo de penetración de la una hacia la otra, y las variables sobre las que se debe actuar para lograr las proporciones adecuadas de los elementos químicos involucrados, con el fin de optimizar el efecto cerámico buscado.

Descripción de la invención

5

10

- El problema anterior se ha solucionado mediante un proceso para controlar la reacción química en decoraciones 30 cerámicas multicapa que presenta las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se describen las realizaciones preferentes. La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa, cuando para la decoración de un producto cerámico se emplean dos capas consecutivas de esmalte vidriado, en el cual se descompone la formulación del esmalte vidriado en dos compuestos separados: por un lado un esmalte con 35 parte de los óxidos necesarios para la obtención del efecto buscado, que se aplica por métodos tradicionales (velo, aerógrafo, serigrafía, huecograbado, etc) sobre la base cerámica, y por otro lado una tinta con la otra parte necesaria de los óxidos, que se aplica por invección sobre la capa anterior, finalizando con un proceso de cocción que provoca la fusión del esmalte, la difusión química de los óxidos aportados por el esmalte y la tinta y la consecuente reacción química responsable del efecto cerámico buscado. El control de la reacción química, 40 según esta invención, está basado en la regulación de la DTP del esmalte, caracterizándose ésta por valores de 18.9 μm ≤ D90 < 30 μm, con el fin de reducir el tamaño de poro y, proporcionalmente, la velocidad y profundidad de penetración de la tinta por succión capilar (en adelante, penetración). Como resultado se obtiene una baldosa cerámica decorada.
- De esta forma se solventa la problemática existente en cuanto al control de la decoración de objetos cerámicos mediante el uso de esmaltes en capas superpuestas, mejorando el estado de la técnica actual al lograr la superación del problema técnico del control de la reacción química.

Ventajas de la invención

50

55

60

Este procedimiento aporta una ventaja fundamental sobre todo lo descrito en el estado de la técnica, ya que permite regular penetración de la tinta en el esmalte y, consecuentemente, la composición química a lo largo de todo el perfil de las sucesivas capas vítreas correspondientes a la decoración de los objetos cerámicos. De esta manera se logra ajustar la proporción de óxidos que favorecen la óptima reacción química para dar lugar al efecto cerámico buscado.

Otra importante ventaja de este procedimiento es que permite un notable ahorro de materiales empleados en la fabricación. Hay que tener en cuenta que en las técnicas actuales es necesario añadir un exceso de tinta como consecuencia de la penetración descontrolada de la tinta hacia el interior del sustrato y la consecuente pérdida de efectividad de la misma tras el tratamiento térmico debido a que la difusión de los óxidos en el esmalte (en estado líquido) reduce la concentración de los óxidos por debajo del umbral de la reacción. La necesaria adición de este exceso de tinta en las técnicas actuales puede no ser viable siempre, ya que los cabezales de impresión por inyección disponibles en el mercado están limitados en cuanto al peso máximo aplicable, variando este entre los 15 y los 100 g/m² (para una velocidad de impresión de 25 m/min). Frente a esta problemática, la invención

propuesta permite reducir el peso de tinta entre un 50 y un 75% frente al necesario cuando la aplicación se realiza según las técnicas habituales.

Descripción de las figuras

Para comprender mejor el objeto de la presente invención, se han incluido las siguientes figuras explicativas.

Figura -1- muestra un diagrama de bloques del procedimiento de aplicación.

10 Figura-2- muestra un gráfico de la evolución del brillo metálico en función del peso de tinta aplicada y de la DTP de los esmaltes.

Figura-3- muestra un gráfico de la evolución del color en función del peso de tinta aplicada y de la DTP de los esmaltes.

Figura -4- muestra una sección transversal en MEB (microscopio electrónico de barrido) a 15000 aumentos de los esmaltes a distintas DTP de esmalte.

EJEMPLOS

5

15

20

35

Ejemplo 1. Efecto de la DTP del esmalte en la penetración de la tinta y en el perfil de composiciones de la capa de esmalte. Su influencia en la obtención de efectos metálicos.

Manteniendo la formulación estándar del esmalte de sustrato y modificando únicamente las condiciones de molienda, se han preparado varias muestras con DTP decreciente con el objeto de estudiar la influencia que esta variable ejerce sobre la permeabilidad o penetrabilidad de la tinta en el esmalte y, consecuentemente, sobre las características superficiales relacionadas con el aspecto estético a evaluar.

El resultado se ha traducido en una evolución del brillo metálico θM para cada DTP de esmalte, a medida que se va aumentando el peso de tinta aplicado (el cual deriva de la resolución de diseño empleada). Como se puede ver en la Tabla 1 y su correspondiente figura 2, para este caso se encuentra un punto óptimo, que maximiza el brillo metálico, en la zona próxima a D90 = 28.9 μm y Peso tinta = 21.6 g/m².

Tabla 1. Valores de brillo metálico, en UB, según la DTP del esmalte y el peso de la tinta aplicada

		Resolución [dpi] (Peso [g/m²])					
θ_{M}		400	600	800	1200		
		(8.33)	(16.6)	(21.6)	(35)		
	A (38.6)	3.6	12.3	36.1	50.6		
e -	B (32.6)	3.6	11.1	42.4	59.4		
Esmalte	C (28.9)	4.7	29.3	68.5	41.8		
<u>й</u> 2	D (18.9)	21.2	51.3	20.7	-1.6		
	E (13.3)	30.0	8.6	-1.8	-7.1		

Por otro lado, atendiendo a las variaciones de color en función de la DTP del esmalte y de la capa de tinta aplicada se han determinado las coordenadas cromáticas de las distintas aplicaciones, dando lugar a los datos indicados en la Tabla 2.

45

40

Tabla 2. Coordenadas cromáticas de los esmaltes decorados dependiendo de la DTP del esmalte y de la resolución de la tinta aplicada.

Coordenadas CIELAB		Resolución [dpi]				
		400	600	800	1200	
	:	L*	54.3	48.0	52.2	63.4
Esmalte (D90 [μm])	A	a*	12.9	5.0	-0.7	-1.2
	(38.6)	b*	22.6	2.9	-1.5	1.8
		C*	26.0	5.7	1.6	2.1
	5	L*	53.2	45.8	52.4	65.7
	В	a*	14.1	5.7	-0.6	-1.1
	(32.6)	b*	23.5	3.1	-0.8	4.2
		C*	27.4	6.5	1.0	4.3
		L*	49.9	52.3	63.9	65.4
	С	a*	13.5	1.1	-2.5	-1.5
	(28.9)	b*	19.0	-1.0	-0.5	3.4
		C*	23.3	1.5	2.6	3.7
	D	L*	54.0	59.5	52.5	46.2
	(18.9)	a*	9.0	-0.7	-0.7	-0.3
		b*	8.1	-0.6	-1.0	-1.4
		C*	12.1	1.0	1.2	1.5
		L*	55.0	46.8	45.1	43.6
	Ε	a*	4.7	1.9	-0.3	-0.1
	(13.3)	b*	4.1	-0.4	-1.8	-1.8
		C*	6.3	1.9	1.8	1.8

5

10

La Figura 3 muestra los valores de L* frente a los valores C* de la tabla anterior para las series de pruebas A, D y E (se ha obviado la representación de las series B y C para mayor simplicidad del gráfico, ya que los resultados son muy similares a la prueba A). La notación empleada para los puntos representados ha sido S(r/100), donde S representa la serie (esmalte empleado) y r/100 la resolución empleada en la aplicación de la tinta dividida por 100. Así, por ejemplo, A(4) representa el punto correspondiente al esmalte A, con una DTP de D90=38.6 μm, con una decoración de tinta aplicada a resolución de 400 ppp.

15 G u a

Como puede observarse en la Figura 3, la serie de pruebas de esmalte A (con D90=38.6 μ m) de DTP más GRUESA comienza con el punto A(4) cuyo valor de C* es bastante alto, no tiene aspecto metálico y se sitúa en una zona de coloración no metálica que hemos denominado Z1. Al ir aumentando la resolución empleada en la aplicación de tinta, puntos A(6), A(8) y A(12), la cromaticidad C* disminuye y aumenta la luminosidad L*, entrando en una zona de brillo metálico que hemos denominado Z2.

20

Para una distribución de DTP MEDIA, como D (con D90=18.9 μm), la serie comienza en el punto D(4), de coloración no metálica, alcanzando la zona metálica Z2 más rápidamente que en el caso anterior, puntos D(6) y D(8), para posteriormente llegar a un punto D(12) en que las coordenadas L* y C* alcanzan valores mínimos, dando un aspecto visual negruzco, debido a la saturación de la tinta. A esta zona de saturación la hemos denominado zona Z3.

25

Por último, la serie E, con DTP FINA (con D90=13.3 µm) comienza en el punto E(4), en el límite de la zona metálica, donde tenemos brillo metálico, pero con un exceso de coloración. Al aumentar la resolución de tinta la

ES 2 724 448 T3

serie evoluciona muy rápidamente hacia los puntos E(6), E(8) y E(12) ya en la zona Z3 de saturación. Es decir, que cuando la DTP es demasiado fina no se encuentra un punto óptimo de desarrollo del efecto metálico.

En la figura 3 también se refleja cómo a mayores DTP de esmalte, con poco peso de tinta se obtiene una tonalidad rojiza no metálica y bajo índice de brillo, pero conforme se añade más cantidad de tinta, las propiedades estéticas mejoran llegando a la zona de efecto metálico brillante. Sin embargo, para distribuciones más finas se consigue alcanzar la zona de efecto metálico con menor proporción de tinta que en el caso de distribuciones gruesas, aunque consecuentemente el paso del aspecto rojizo al aspecto saturado (tipo grafito) se alcanza antes con este tipo de distribución. Es por esto que, para este ejemplo, se consideran los tamaños medios como óptimos ya que el aspecto estético de las distribuciones finas de esmalte es más sensible al aumento del peso de tinta y con poca variación, el cambio es más acusado.

Este fenómeno depende del tamaño de partícula de la tinta, número y distribución de tamaños de los poros del esmalte (derivados de la DTP del mismo) y de las propiedades físicas del medio fluido (tensión superficial y viscosidad). La influencia de la DTP del esmalte radica en el hecho de que a medida que ésta es más fina, se reduce la relación tamaño medio del esmalte/tamaño medio de la tinta disminuyendo la penetración de ésta. Para comprobarlo, se han realizado ensayos por microscopía electrónica de barrido (figura 4) del perfil de las probetas anteriores correspondientes a las series: A (DTP del esmalte GRUESA), D (MEDIA) y E (FINA), todas ellas decoradas con la tinta a una resolución intermedia de 600 ppp.

Como puede comprobarse en la imagen de la izquierda de la figura 4, cuando la DTP es FINA, la tinta no puede penetrar lo suficiente en la capa de esmalte durante el tratamiento térmico para que se produzca una adecuada difusión química de los átomos aportados por la tinta en el seno del vidrio, no lográndose una distribución equilibrada de los óxidos que forman parte de la reacción, por lo que ésta no se produce y no se alcanza el efecto. Esto correspondería al punto E(6) de la figura 3.

En el centro de la Figura 4 se puede ver el caso cuando la DTP es MEDIA. La tinta penetra en la capa de esmalte, los óxidos difunden adecuadamente en el seno del vidrio y se produce la reacción química y se obtiene una re-cristalización superficial que da lugar al efecto metálico observado, correspondiente al punto D(6) de la figura 3.

Finalmente, a la derecha de la figura 4, tenemos el caso de la DTP GRUESA. La tinta penetra en exceso hacia el interior del esmalte, por lo que al llevarse a cabo el correspondiente tratamiento térmico, la difusión química que se genera lleva a una dispersión excesiva de los óxidos, no alcanzándose la concentración necesaria para que se produzca la reacción química, por lo que el resultado es una superficie coloreada, pero sin brillo metálico, correspondiente al punto A(6) de la figura 3.

Toda la información referida a ejemplos o modos de realización, incluidas las tablas, forma parte de la descripción de la invención. Una persona experta en la técnica comprenderá fácilmente que puede combinar características de diferentes realizaciones con características de otras posibles realizaciones siempre que esa combinación sea técnicamente posible, como por ejemplo, combinar el punto óptimo obtenido en el ejemplo 1, que maximiza el brillo metálico, en la zona próxima a D90 = 28.9 µm y peso tinta = 21.6 g/m², con la adición al esmalte de un derivado celulósico como la etilcelulosa (EC) en proporción, no limitante, de un 0,5 % en peso sobre el total de la fórmula del esmalte (excluida el agua de carga), que daría lugar a una superficie de esmalte de carácter más plástico, reduciendo así aún más la penetración de la tinta.

50

5

10

15

20

25

30

35

55

60

REIVINDICACIONES

1 — Procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa, del tipo de los utilizados para la obtención de un producto cerámico decorado (7), utilizando, por separado, un esmalte (2) con parte de los óxidos necesarios y una tinta (4) para decoración por inyección con la otra parte necesaria de los óxidos, caracterizado porque el control de la reacción química entre ambas capas se realiza mediante la regulación de la distribución del tamaño de partícula (DTP) del esmalte, caracterizándose ésta por valores de 18.9µm 5 D90 < 30 µm, con el fin de reducir el tamaño de poro y, proporcionalmente, la velocidad y profundidad de penetración de la tinta por succión capilar.

5

- 2 Procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa, según la reivindicación anterior, caracterizado porque, adicionalmente, la regulación de la penetración de la tinta se realiza mediante la inclusión en la formulación de diversos tipos de aditivos orgánicos de los denominados filmógenos, que reducen el número de poros presentes en el esmalte, ralentizando o bloqueando así la penetración de la tinta.
 - 3 Procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa, según la reivindicación 2, caracterizado porque los aditivos filmógenos a emplear se seleccionan de entre diversos tipos de polímeros: derivados polioxietilénicos, polímeros vinílicos como la polivinilpirrolidona (PVP), polímeros acrílicos, polímeros celulósicos como la etilcelulosa (EC), la hidroxipropilcelulosa (HPC), la hidroxipropilmetil celulosa (HPMC), la hidroximetiletilcelulosa (HMEC) o el acetoftalato de celulosa (AC), derivados polioxilos, ésteres de ftalato, trietil citrato y trietilamina, dietil citrato y propilenglicol.
- 4 Procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la tinta (4) está formada principalmente por óxidos o sales de hierro con una concentración en peso de entre el 30 y el 60% del peso total de la tinta.
- 5 Procedimiento de control de la reacción química en decoraciones cerámicas multicapa, según las reivindicaciones 1 a 3 anteriores, caracterizado porque la tinta (4) está formada mayoritariamente por fosfatos de hierro modificados, con una concentración en peso de entre el 30 y el 60% del peso total de la tinta.

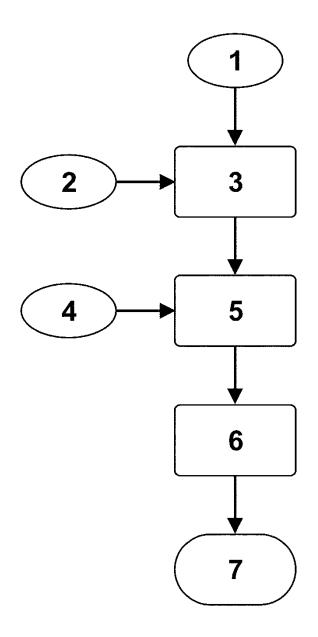


Fig. 1

Θ_{M} (UB)

- **■** 60.00-80.00
- **4**0.00-60.00
- 20.00-40.00
- □ 0.00-20.00
- \Box -20.00-0.00

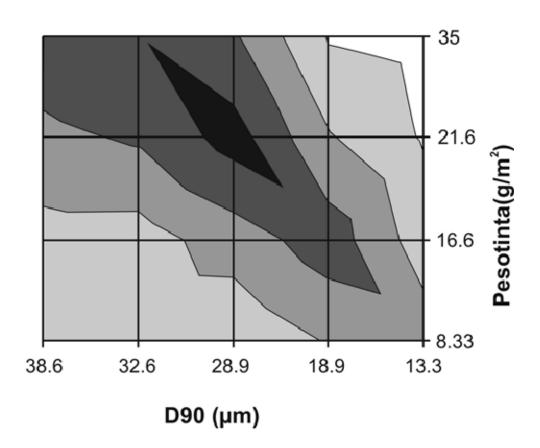


Fig. 2

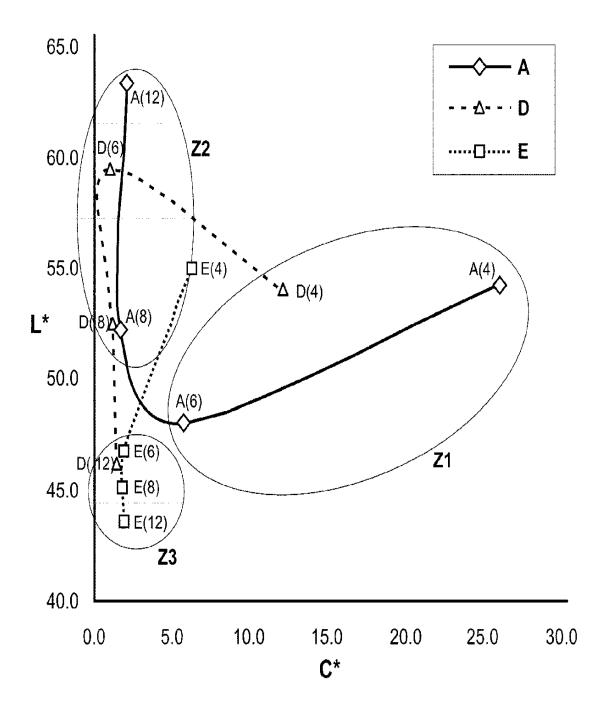


Fig. 3

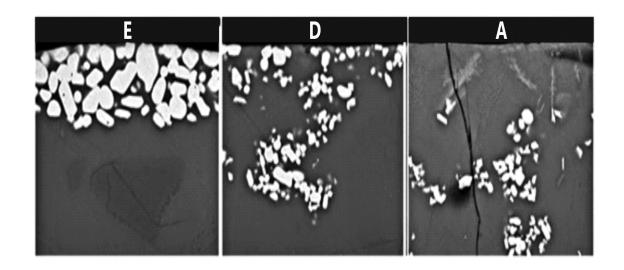


Fig. 4