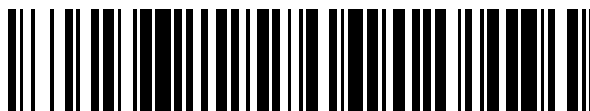


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 461**

51 Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
C04B 33/34 (2006.01)
C03C 3/108 (2006.01)
C03C 8/12 (2006.01)
C03C 8/20 (2006.01)
C04B 41/86 (2006.01)
C04B 111/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2017** **E 17197219 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 3326987**

54 Título: **Objeto cerámico y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

24.11.2016 DE 102016122709

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

16.10.2019

73 Titular/es:

DURAVIT AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werderstrasse 36
78132 Hornberg , DE

72 Inventor/es:

LATIEF, OTHMAR;
SANDER, SEBASTIAN y
STAMMEL, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 727 461 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

Objeto cerámico y procedimiento para su fabricación

La invención se refiere a un objeto cerámico, en particular en forma de un objeto sanitario, de cocina o de laboratorio.

5 Los objetos cerámicos son objetos fabricados a partir de materiales cerámicos o que comprenden materiales cerámicos como componentes esenciales y son conocidos desde hace tiempo. A los sectores de aplicación o bien de uso conocidos de objetos cerámicos correspondientes pertenecen, en particular, objetos sanitarios, tales como, por ejemplo, inodoros, lavabos, tazas de ducha, bañeras, bidets, retretes de pared, etc., pero también objetos de cocina, tales como, por ejemplo, tablas de cocina o de trabajo, fuentes, bandejas o similares, o correspondientes
10 objetos de laboratorio, asimismo, por ejemplo, en forma de fuentes, bandejas y similares, en donde, naturalmente, esta lista no es excluyente.

Un objeto cerámico de este tipo se compone habitualmente de un cuerpo base cerámico cocido, así como de un esmalte aplicado sobre éste, asimismo cocido, que forma la superficie del objeto. Este esmalte se aplica habitualmente en forma de una barbotina sobre el cuerpo base cerámico no cocido o ya previamente cocido y, a
15 continuación, se cuece de manera en sí conocida en el marco de una cochura a temperaturas suficiente.

En particular, en los sectores de aplicación o bien de uso precedentemente mencionados pueden ser convenientes o requeridas propiedades antibacterianas de correspondientes objetos cerámicos a ser empleados en los mismos. Un esmalte usual en el comercio que no se prepare específicamente por su composición, no presenta propiedad antibacteriana digna de mención alguna. Con el fin de conferir al esmalte una propiedad antibacteriana mejorada, se conoce, por ejemplo del documento DE 10 2015 101 609 A1, proveer al esmalte de una elevada proporción de óxido de zinc, la cual se indica en el mismo con más de 35% en masa. Ensayos con cuerpos de ensayo esmaltados de acuerdo con la norma de ensayo habitual JIS Z 2801 : 2010 (JIS = estándar industrial japonés), mostraron una reducción de los gérmenes de ensayo Escherichia coli aplicados sobre los cuerpos de ensayo de unidades de aprox. 3,0 log₁₀, lo cual corresponde a una reducción de aprox. 99%, es decir, el crecimiento de los gérmenes con un
20 esmalte de este tipo ya puede ser reducido de manera considerable.

El documento CN 1 843 995 A describe un esmalte con propiedades antibacterianas.

No obstante, existe la necesidad de un esmalte adicionalmente mejorado con respecto al anterior.

Por consiguiente, la invención tiene por misión indicar un objeto cerámico con un esmalte mejorado con relación a sus propiedades antibacterianas.

30 Para la solución de este problema está previsto, conforme a la invención, un objeto cerámico, en particular en forma de un objeto sanitario, de cocina o de laboratorio, que comprende un cuerpo base cerámico, así como un esmalte cocido aplicado sobre éste, conteniendo el esmalte cocido SiO₂ en un 45-55% en masa, Al₂O₃ en un 6-12% en masa, ZnO en un 15-35% en masa, así como, además, PbO en un 0,1-15% en masa y/o CuO en un 0,025-2% en masa y/o Bi₂O₃ en un 0,25-7% en masa.

35 El esmalte previsto en el objeto cerámico de acuerdo con la invención contiene, junto a los componentes típicos del esmalte SiO₂ (45-55% en masa) y Al₂O₃ (6-12% en masa), así como de los componentes típicos del esmalte de fundentes (p. ej., K₂O, Na₂O y/o CaO) y opacificantes (p. ej., ZrO₂, SnO) y eventuales demás impurezas típicas de los esmaltes, por una parte ZnO en un 15-35% en masa, es decir, asimismo en una proporción considerable. Además de ello, están contenidos los óxidos de metales PbO en un 0,1-15% en masa y/o CuO en un 0,025-2% en masa y/o Bi₂O₃ en un 0,25-7% en masa que determinan esencialmente las propiedades antibacterianas. Estos tres
40 óxidos de metales mencionados pueden presentarse solos o al menos dos de ellos en forma de mezcla, o los tres. Se ha comprobado que mediante la adición de uno o varios de estos óxidos se puede mejorar claramente la propiedad antibacteriana del esmalte con respecto al esmalte con elevado contenido en ZnO hasta ahora conocido. En total, el esmalte presenta, teniendo en cuenta todos los componentes, es decir, los explícitamente mencionados, así como los demás fundentes y opacificantes y eventuales impurezas, naturalmente 100% en masa.

De acuerdo con la invención, el contenido en ZnO está reducido, es reemplazado al menos en parte por uno o varios de los óxidos de metales PbO, CuO y Bi₂O₃ mencionados.

Mediante la integración de uno o varios de los óxidos de metales mencionados pudo conseguirse que el esmalte determinara una reducción de los gérmenes de ensayo de más de 5 unidades log₁₀, en parte incluso de 6 unidades log₁₀, en donde a partir de una reducción de 5 unidades de log₁₀ ya no se habla solo de un efecto antibacteriano,
50

sino de un efecto desinfectante. Esto significa que el objeto cerámico de acuerdo con la invención, respectivamente el esmalte de acuerdo con la invención, muestra propiedades desinfectantes. Esto significa que se suprime por completo un crecimiento de gérmenes, por consiguiente, tampoco sobre la superficie del esmalte tiene lugar colonización microbiana alguna.

5 La eficacia del esmalte de acuerdo con la invención se basa en el efecto oligodinámico. Este efecto oligodinámico describe el efecto deteriorante de cationes metálicos sobre células vivas. En el esmalte de acuerdo con la invención están presentes entonces en la superficie, junto a los iones Zn, adicionalmente cationes procedentes de uno o de varios de los óxidos de metales mencionados, a saber, cationes de Pb y/o cationes de Cu y/o cationes de Bi. Como se ha comprobado, estos cationes metálicos tienen un efecto de deterioro particularmente elevado, del cual resulta la reducción extremadamente alta de gérmenes.

10 En el intervalo proporcional en cada caso indicado, en particular del ZnO, del PbO, del CuO, así como del Bi₂O₃, son imaginables y relevantes todas las proporciones en % en masa. Esto significa que dentro del esmalte pueden estar presentes en el esmalte y son esenciales para la invención todos los valores situados entre los valores mínimo y máximo en cada caso indicados como porción de óxido correspondiente. Con ello, se cumple que todo valor intermedio entre el valor mínimo y máximo indicado del intervalo respectivo se da a conocer como esencial para la invención, en particular en niveles respectivos de 0,1% en masa.

15 El objeto cerámico presenta, como se ha descrito, en estado acabado un cuerpo base cerámico que define típicamente la geometría del objeto cerámico, dado que el esmalte es solo muy delgado y típicamente se encuentra en el intervalo de uno o unos pocos milímetros. En este caso, el esmalte no debe estar aplicado sobre toda la superficie del objeto cerámico, más bien puede estar aplicado también solo por tramos, por ejemplo sobre la cara vista, mientras que, por ejemplo, las superficies del dorso permanecen sin esmaltar. Naturalmente, existe también la posibilidad de esmaltar por completo el objeto cerámico, es decir, en todas las superficies. Junto a los objetos sanitarios, de cocina o de laboratorio mencionados al comienzo, cuya lista no es excluyente, un objeto cerámico puede estar realizado, sin embargo, también, por ejemplo en forma de una baldosa para interiores y exteriores, de una teja, tal como una teja de techado, de una pieza de vajilla, p. ej., en forma de una taza, un plato, una bandeja, etc. o en forma de una pieza ornamental.

20 En una concretización adicional de la o de las respectivas proporciones en PbO, CuO o Bi₂O₃, la invención prevé que el contenido en PbO oscile entre 0,5-12% en masa y/o el contenido en CuO oscile entre 0,05-1,5% en masa y/o el contenido en Bi₂O₃ oscile entre 0,35-6% en masa.

30 En una precisión adicional de las porciones respectivas de óxidos, el contenido en PbO debería oscilar entre 0,75-10% en masa y/o el contenido en CuO debería oscilar entre 0,075-1,25% en masa y/o el contenido en Bi₂O₃ debería oscilar entre 0,5-5% en masa.

En particular, el contenido en PbO debería oscilar entre 1-8% en masa y/o el contenido en CuO debería oscilar entre 0,1-1% en masa.

35 Como se ha descrito, solo uno de los óxidos de metales PbO, CuO o Bi₂O₃ puede estar presente en el esmalte de acuerdo con la invención, junto a ello también pueden estar presentes dos de estos óxidos en el esmalte o los tres. Si están presentes dos o tres de estos óxidos, entonces las porciones respectivas de los mismos pueden ascender también en el caso de mezcla a las porciones en % en masa indicadas al comienzo con los valores mínimo y máximo en cada caso, indicados. También aquí se cumple que en el caso de mezclas de óxidos pueden estar presentes todas las combinaciones proporcionales de los intervalos en % en masa respectivos, situados respectivamente por encima de estos valores definidos. También en relación con mezclas de óxidos son válidas, por consiguiente, todas las proporciones de relaciones de mezcla respectivas que resulten de los valores situados en los intervalos respectivos, como divulgados de manera esencial para la invención. Esto significa que, por ejemplo, en el caso de la presencia de PbO y CuO, cada uno de los óxidos puede estar presente en una proporción en % en masa arbitraria, tal como resulta del intervalo proporcional indicado en cada caso al comienzo.

40 Particularmente conveniente y como particularmente eficaz se ha comprobado cuando en el esmalte están contenidos tanto PbO como CuO, pero no Bi₂O₃, en donde, como se ha indicado, PbO y CuO pueden estar presentes en el esmalte con cualquiera de los intervalos precedentemente mencionados. Cuerpos de ensayo con esmaltes que contenían PbO y CuO, pero no Bi₂O₃, mostraron los mejores resultados, a lo cual se acometerá todavía más adelante. Alternativamente, es conveniente que el objeto contenga solo Bi₂O₃, pero no PbO y CuO. En relación con Bi₂O₃, los mejores resultados se pudieron alcanzar con un esmalte que contiene Bi₂O₃, pero ninguno de los otros óxidos PbO y CuO.

También el contenido en ZnO es, como se ha descrito, variable en el intervalo de 15-35% en masa indicado al comienzo. Sin embargo, en ningún caso asciende a más de 35% en masa, más bien claramente menos, una vez que, en particular, la porción de ZnO es reemplazada por el o los óxidos añadidos.

5 Así, conforme a un perfeccionamiento conveniente de la invención es imaginable que el contenido en ZnO oscile entre 18-32% en masa, en particular entre 20-30% en masa. De manera particularmente preferida, la porción de ZnO se encuentra entre 22-28% en masa, en particular, pero no de forma exclusiva, cuando el PbO y CuO están contenidos como óxidos efectivos. También aquí se cumple que cada uno de los valores intermedios situados en el intervalo, p. ej., en niveles de 0,1% en masa, se considera divulgado como esencial para la invención.

10 El grosor de capa del esmalte debería oscilar entre 0,1-3 mm, en particular entre 0,5-1 mm. Como ya se ha descrito al comienzo, puede estar aplicado solo por tramos o por toda la superficie sobre el cuerpo base cerámico.

Junto al objeto cerámico propiamente dicho, la invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de un objeto cerámico del tipo descrito. Este procedimiento se caracteriza por las siguientes etapas:

- provisión de un cuerpo base cerámico no cocido o previamente cocido,
- aplicación de un revestimiento del esmalte utilizando una barbotina que contiene una frita de plomo en un 0,12-18% en masa, que contiene al menos 80% en masa de PbO, y/o polvo de CuO en un 0,025-2% en masa y/o polvo de Bi₂O₃ en un 0,25-7% en masa,
- realización de una cochura bajo la formación de un esmalte cocido a una temperatura de 1100-1350 °C.

20 El revestimiento del esmalte se produce, respectivamente se aplica en forma de una barbotina que se prepara al menos a partir de las materias primas del esmalte en sí típicas, tales como cuarzo, caolín, chamota de caolín, carbonato de calcio, dolomita, feldespato, silicato de zirconio y óxido de zinc, junto a agua de amasado. A esta tanda se añaden solo uno o varios de los óxidos de metales mencionados PbO, CuO y/o Bi₂O₃. El PbO se añade en forma de una frita de plomo que contiene al menos 80% en masa de PbO junto a SiO₂. En virtud de la porción de SiO₂ se ha de pesar algo más de frita de plomo, referido al contenido en PbO en el esmalte cocido, por lo cual se añade de acuerdo con la invención frita de plomo entre 0,12-18% en masa.

25 El CuO se añade en forma de polvo, a saber, como un polvo de CuO puro, con lo cual se añade en un 0,025-2% en masa. Lo correspondiente es válido en el caso del polvo de Bi₂O₃, que asimismo puede ser añadido en forma de un polvo puro y, por lo tanto, en un 0,25-7% en masa. También aquí son posibles, naturalmente, correspondientes variaciones cuantitativas dentro de los intervalos, al igual que también solo uno o mezclas de varios de los óxidos mencionados.

30 Se prefiere una barbotina que contenga la frita de plomo mencionada en un 0,6-14,4% en masa y/o polvo de CuO en un 0,05-1,5% en masa y/o polvo de Bi₂O₃ en un 0,35-6% en masa. La frita de plomo incorporada con esta proporción conduce a un contenido en PbO en el esmalte cocido de aprox. 0,5-12% en masa.

35 En concretización adicional, puede utilizarse una barbotina que utiliza la frita de plomo en un 0,9-12% en masa y/o polvo de CuO en un 0,075-1,25% en masa y/o polvo de Bi₂O₃ en un 0,5-5% en masa. La frita de plomo pesada conforme a ello conduce a un contenido en PbO en el esmalte cocido de aprox. 0,75-10% en masa.

Finalmente, puede utilizarse una barbotina que contiene frita de plomo en un 0,12-9,6% en masa y/o polvo de CuO en un 0,1-1% en masa. La frita de plomo pesada con esta proporción conduce a un contenido en PbO en el esmalte cocido de aprox. 0,1-8% en masa.

40 Preferiblemente, se utiliza una barbotina en la que están contenidos tanto PbO como CuO, pero no Bi₂O₃, o Bi₂O₃, pero no PbO y CuO.

También el contenido en ZnO en la barbotina es variable. Como se ha descrito al comienzo, puede ascender a 15-35% en masa. En concretización adicional, puede utilizarse una barbotina que contenga ZnO en un 18-32% en masa, en particular 20-30% en masa. De manera particularmente preferida se utiliza una barbotina que contiene ZnO en un 22-28% en masa.

45 El revestimiento del esmalte se aplica, en una ejecución adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, con un grosor de capa de 0,1-3 mm, en particular de 0,5-1 mm. Esto puede tener lugar en un proceso de impresión, en particular serigrafía, colada, inyección, pulverización, aplicación con brocha o inmersión, o en una combinación de al menos dos de los procedimientos mencionados.

50 El esmaltado se lleva a cabo, tal como se ha descrito, mediante una cochura en un intervalo de temperaturas entre 1100-1350 °C. Este intervalo de temperaturas se ofrece tanto en el caso de utilizar un cuerpo base cerámico no

cocido como un cuerpo base cerámico previamente cocido (pasta cerámica). En el intervalo de temperaturas mencionado es posible una fundición suficiente de las materias primas contenidas en la barbotina del esmalte, sin que éstas se licuen demasiado intensamente. Preferiblemente, la temperatura de cochura oscila entre 1130-1300 °C.

5 Otras ventajas y particularidades de la invención resultan de los ejemplos de realización descritos en lo que sigue, así como con ayuda de los dibujos. En este caso, muestran:

La Fig. 1, una Tabla para representar el efecto antibacteriano de tres cuerpos de ensayo que contienen ZnO, PbO y CuO, siendo el contenido en PbO variable y siendo el contenido en ZnO y CuO esencialmente constante,

10 la Fig. 2, una Tabla para representar el efecto antibacteriano de tres cuerpos de ensayo que contienen ZnO, PbO y CuO, siendo el contenido en CuO variable y siendo el contenido en ZnO y PbO esencialmente constante, y

15 la Fig. 3, una Tabla para representar el efecto antibacteriano de todos los cuerpos de ensayo, incluido un esmalte estándar sin ZnO, PbO, CuO, un esmalte comparativo basado en el esmalte estándar, pero que contiene adicionalmente ZnO y un esmalte particularmente eficaz que contiene ZnO, PbO y CuO.

En el marco de la realización del ensayo que se expone a continuación se produjo una serie de esmaltes de acuerdo con la invención y esmaltes comparativos.

20 Cada uno de los cuerpos de ensayo se componía de un cuerpo base cerámico en forma de una placa cerámica que acto seguido se revistió en un procedimiento de pulverización con una barbotina correspondientemente amasada que se preparó en función de la composición del esmalte a examinar. Acto seguido, los cuerpos de ensayo se cocieron en una atmósfera oxidante en cada caso a una temperatura de aprox. 1280 °C durante un tiempo de 19 horas.

25 A continuación, los distintos cuerpos de ensayo se examinaron en relación con la actividad antimicrobiana del esmalte aplicado respectivo de acuerdo con el patrón de ensayo JIS Z 2801 : 2010 "Antibacterial Products – Test for antibacterial activity and efficacy". En el marco del examen se aplicó sobre cada una de las superficies del esmalte una cantidad determinada de gérmenes de ensayo de Escherichia coli. La misma cantidad de gérmenes de ensayo se aplicó también sobre la superficie de vidrio de un cuerpo de vidrio. Ambos cuerpos se incubaron durante 24 horas bajo condiciones de ensayo definidas. A continuación, se hizo el recuento del número de unidades formadoras de colonias de las dos superficies de ensayo (superficie del esmalte y superficie de vidrio). La adición de la suma de la tasa de reducción de los gérmenes sobre la superficie del esmalte con la suma de la tasa de crecimiento de los gérmenes sobre la superficie de vidrio proporciona la tasa de reducción que se indica en unidades log₁₀. Una unidad log₁₀ corresponde a la reducción de los gérmenes en una potencia de diez. A partir de una reducción de 2 unidades log₁₀ se habla de un efecto antibacteriano, pero una desinfección se presenta a partir de una reducción de 5 unidades log₁₀.

35 Primeramente se preparó un esmalte estándar SG sin ZnO, PbO, CuO y Bi₂O₃. La barbotina contenía las siguientes materias primas:

Materia prima	% en masa
Cuarzo	29,10
Carbonato de calcio	21,30
Feldespatos	17,80
Chamota	12,50
Silicato de zirconio	10,50
Frita de vidrio	4,60
Caolín	4,20

A partir de las materias primas indicadas se produjo una barbotina en la que las materias primas están dispersadas en agua.

Esta barbotina se pulverizó (previamente cocida) sobre un cuerpo base cerámico previamente cocido en forma de placa, el grosor de capa ascendió a aprox. 1 mm. Acto seguido, la probeta se coció a aprox. 1280 °C durante 19 h con el fin de formar el esmalte cocido.

El esmalte estándar cocido SG tenía la siguiente composición:

Óxido	% en masa
SiO ₂	62,61
Al ₂ O ₃	11,50
TiO ₂	0,16
Fe ₂ O ₃	0,21
CaO	12,60
K ₂ O	0,43
MgO	1,11
Na ₂ O	2,58
B ₂ O ₃ (ICP)	0,53
P ₂ O ₅	0,05
SrO	0,02
ZnO	0,03
ZrO ₂	8,00
HfO ₂	0,16

5 Las diferencias con respecto a la cantidad pesada se basan de manera conocida en una determinada pérdida por calcinación durante la cochura.

10 Este esmalte estándar SG se examinó acto seguido sobre la base del ensayo JIS en relación con su efecto antibacteriano. Tras la evaluación del ensayo se comprobó una reducción de la formación de gérmenes de ensayo en el esmalte estándar SG en torno a -76 unidades log₁₀, lo cual significa con ningún efecto antibacteriano. Esto quiere decir que el esmalte estándar SG sin ZnO u otro de los óxidos de metales mencionados no presentan propiedades antimicrobianas alguna.

Acto seguido, se produjo un esmalte comparativo HG1 adicional. La barbotina respectiva se preparó a partir de las siguientes materias primas:

Materias primas	% en masa
Cuarzo	32,72
Chamota	8,71
Caolín	4,24
Carbonato de calcio	6,56
Dolomita	1,90
Óxido de zinc	26,40
Frita de vidrio	2,86
Óxido de estaño	0,62
Feldespato	6,83
Silicato de zirconio	9,16

15 También esta barbotina se pulverizó acto seguido sobre un cuerpo cerámico previamente cocido, también aquí el grosor de capa ascendió a aprox. 1 mm. A continuación, la probeta se coció.

ES 2 727 461 T3

El esmalte HG1 cocido tenía la siguiente composición:

Óxido	% en masa
SiO ₂	50,17
Al ₂ O ₃	7,25
TiO ₂	0,10
Fe ₂ O ₃	0,16
CaO	4,52
K ₂ O	0,33
MgO	0,50
Na ₂ O	5,62
B ₂ O ₃ (ICP)	0,84
Li ₂ O (ICP)	0,05
P ₂ O ₅	0,02
SnO ₂	0,61
ZnO	24,00
ZrO ₂	5,74
HfO ₂	0,10

Las diferencias con respecto a la cantidad pesada se basan de manera conocida en una determinada pérdida por calcinación durante la cochura.

5 También este esmalte, ya mejorado mediante la adición de ZnO, se sometió al ensayo JIS. Se comprobó un efecto antibacteriano ya bueno. Se midió una reducción de gérmenes de ensayo en torno a 3,82 unidades log₁₀.

10 Acto seguido, se produjo un cuerpo de ensayo con un esmalte HG2 que partía de una barbotina conforme al esmalte HG1 en su composición de materias primas. A esta barbotina se añadió tanto PbO en aprox. un 5% en masa en forma de al menos una frita de plomo con contenido en 80% de PbO. El CuO se añadió en forma de polvo de CuO en un 0,25% en masa. Las proporciones de las demás materias primas de la barbotina se redujeron de manera correspondiente, teniendo lugar la reducción en particular por parte del cuarzo.

La barbotina producida se pulverizó sobre un cuerpo base cerámico previamente cocido y el grosor de la capa ascendió a aprox. 1 mm. A continuación, el cuerpo de ensayo se coció para la formación del esmalte cocido.

El esmalte HG2 tenía la siguiente composición:

Óxido	% en masa
SiO ₂	48,87
Al ₂ O ₃	7,12
TiO ₂	0,10
Fe ₂ O ₃	0,15
CaO	4,44
K ₂ O	0,31
MgO	0,53
Na ₂ O	2,16
B ₂ O ₃ (ICP)	0,84
Li ₂ O (ICP)	0,04
CuO	0,24
P ₂ O ₅	0,05
SnO ₂	0,64

Óxido	% en masa
ZnO	24,79
ZrO ₂	5,79
HfO ₂	0,09
PbO	3,86

Las diferencias con respecto a la cantidad pesada se basan de manera conocida en una determinada pérdida por calcinación durante la cochura.

5 También con respecto a este cuerpo de ensayo se determinó acto seguido su actividad antibacteriana conforme al ensayo estándar JIS. El esmalte de acuerdo con la invención o respectivamente su superficie mostró una extraordinaria propiedad antibacteriana. Se determinó una reducción de gérmenes de ensayo de 6,9 unidades log₁₀. La actividad pudo mejorarse de forma extrema con respecto al esmalte de HG1, que ya muestra buenas propiedades antibacterianas. La capa de esmalte producida muestra no solo un efecto antibacteriano, sino también un efecto desinfectante. Sobre la superficie del esmalte no se encontraron, por consiguiente, gérmenes de ningún tipo.

Esto significa que, evidentemente, una combinación a base de PbO y CuO en un esmalte con contenido en ZnO presenta extraordinarias propiedades antibacterianas, respectivamente desinfectantes.

Para explicar la influencia de un contenido variable en PbO se produjeron tres barbotinas diferentes, de nuevo partiendo de la tanda de materias primas conforme al esmalte HG1.

15 A estas barbotinas se añadió en cada caso un contenido constante en CuO de aprox. 0,25% en masa. Sin embargo, varió la proporción de PbO. En la primera barbotina de esmalte HG-P1 ascendió a aprox. 1% en masa, en la segunda barbotina HG-P2 a aprox. 2% en masa y en la tercera barbotina de esmalte HG-P3, a aprox. 8% en masa. Las proporciones de las otras materias primas, en particular del cuarzo, se adaptaron de manera correspondiente.

20 Las barbotinas respectivas se pulverizaron de nuevo sobre un cuerpo de ensayo cerámico previamente cocido, en cada caso con un grosor de capa de 1 mm. A continuación, se cocieron los cuerpos de ensayo con el fin de producir tres esmaltes diferentes HG-P1, HG-P2 y HG-P3.

Los esmaltes cocidos HG-P1, HG-P2 y HG-P3 tenían la siguiente composición:

Óxido	HG-P1 % en masa	HG-P2 % en masa	HG-P3 % en masa
SiO ₂	49,54	49,58	48,14
Al ₂ O ₃	8,85	8,67	7,47
TiO ₂	0,10	0,10	0,10
Fe ₂ O ₃	0,15	0,15	0,15
CaO	5,12	4,83	4,51
K ₂ O	0,31	0,31	0,31
MgO	0,53	0,53	0,53
Na ₂ O	2,16	1,93	2,08
B ₂ O ₃ (ICP)	0,84	0,82	0,87
Li ₂ O (ICP)	0,04	0,05	0,04
CuO	0,24	0,26	0,25
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,05
SnO ₂	0,64	0,68	0,61
ZnO	24,79	24,52	23,21
ZrO ₂	5,79	5,84	5,43
HfO ₂	0,09	0,09	0,09

ES 2 727 461 T3

Óxido	HG-P1 % en masa	HG-P2 % en masa	HG-P3 % en masa
PbO	0,77	1,59	6,16

Los esmaltes respectivos y los cuerpos de ensayo respectivos se sometieron acto seguido de nuevo al ensayo JIS para determinar el efecto antibacteriano. Se determinaron los siguientes valores:

Esmalte	Unidades log ₁₀
HG-P1	4,7
HG-P2	5,8
HG-P3	6,7

5 Los resultados están representados en la Fig. 1 en forma de un diagrama.

Se demuestra que un aumento del contenido en PbO conduce a una mejora del comportamiento de reducción y, con ello, del comportamiento de desinfección. Se demuestra que, ya a partir de una proporción de PbO relativamente baja de aprox. 2% en masa se alcanza una unidad log₁₀ claramente mayor que 5, por consiguiente, por lo tanto ya a una baja proporción de PbO y asimismo una baja proporción de CuO se da ya un efecto desinfectante.

10 Por lo demás, los resultados se correlacionan muy bien con el resultado del esmalte HG2, en el que se pesaron aprox. 5% en masa de PbO y 0,25% en masa de CuO y se comprobó una tasa de reducción de 6,9 unidades log₁₀.

Un aumento adicional de la porción de PbO hasta aprox. 8% en masa en la barbotina no ha conducido a un aumento adicional de la tasa de reducción, más bien la capacidad de reducción se mantuvo casi constante con 6,7 unidades log₁₀.

15 Con el fin de explicar adicionalmente las propiedades de PbO y CuO en la siguiente etapa se produjeron tres probetas con un contenido constante en PbO, pero con un contenido variable en CuO.

20 Punto de partida fue de nuevo la tanda de barbotinas conforme al esmalte HG1. Cada una de las barbotinas de las distintas probetas contenía PbO en aprox. un 4% en masa. El contenido en CuO en la barbotina varió, ascendió en la barbotina de la primera probeta a aprox. 0,1% en masa, en la barbotina de la segunda probeta a aprox. 0,5% en masa, así como en la barbotina de la tercera probeta a aprox. 1% en masa. Por lo tanto, se aplicaron tres barbotinas diferentes, en cada caso con un contenido variable en CuO, pero con contenido constante en PbO.

Las tres barbotinas diferentes se inyectaron acto seguido de nuevo sobre un cuerpo base cerámico previamente cocido con un grosor de capa de aprox. 1 mm. A continuación, las probetas se cocieron con el fin de configurar los esmaltes cocidos respectivos.

25 Un examen de los esmaltes proporcionó las siguientes porciones de óxido, estando designado el esmalte con contenido en 0,1% en masa de CuO en la barbotina con HG-C1, el esmalte con contenido en 0,5% en masa de CuO en la barbotina con HG-C2 y el esmalte con contenido en 1% en masa de CuO en la barbotina con HG-C3.

Óxido	HG-C1 % en masa	HG-C2 % en masa	HG-C3 % en masa
SiO ₂	48,34	48,72	48,84
Al ₂ O ₃	8,03	7,84	7,73
TiO ₂	0,10	0,10	0,10
Fe ₂ O ₃	0,15	0,15	0,15
CaO	4,78	4,83	4,69
K ₂ O	0,31	0,31	0,31
MgO	0,53	0,53	0,53
Na ₂ O	2,13	2,02	2,03
B ₂ O ₃ (ICP)	0,83	0,84	0,85
Li ₂ O (ICP)	0,04	0,05	0,05
CuO	0,12	0,48	1,02

Óxido	HG-C1 % en masa	HG-C2 % en masa	HG-C3 % en masa
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,05
SnO ₂	0,61	0,63	0,64
ZnO	24,54	24,21	24,28
ZrO ₂	5,43	5,21	5,21
HfO ₂	0,09	0,09	0,09
PbO	3,92	3,94	3,97

Para cada cuerpo de ensayo se determinó acto seguido, de nuevo basado en el método de ensayo JIS 2801, la eficacia antibacteriana de los esmaltes HG-C1, HG-C2 y HG-C3. Se proporcionaron los siguientes resultados:

Esmalte	Unidades log ₁₀
HG-C1	5,6
HG-C2	5,9
HG-C3	6,3

5 Los resultados están representados en la Fig. 2 en forma de un diagrama.

Se demuestra que en el caso de un contenido constante en PbO de aprox. 3,9-4% en masa en el esmalte cocido se inicia un aumento del efecto antibacteriano con un contenido creciente en CuO.

10 El contenido en CuO puede continuar todavía aumentando, pero en el caso de contenidos de CuO que se encuentran próximos al valor máximo de 2% en masa, se puede producir una coloración verde del esmalte, lo cual no se desea, particularmente en el sector de los artículos sanitarios, a pesar del extraordinario efecto antimicrobiano.

15 De los óxidos indicados de los esmaltes examinados en cada caso, cuya presencia se determinó en cada caso mediante un análisis espectral, se puede comprobar que entre ellos están contenidos tanto fundentes, como opacificantes, así como porciones no específicamente añadidas, primariamente en forma de impurezas. Como fundentes se han de mencionar, en particular, CaO, K₂O y Na₂O. Como opacificantes, ZrO₂ y SnO₂ primarios. TiO₂ actúa como blanqueante, pero no se añade por separado. Los demás componentes, tales como Fe₂O₃, MgO o HfO₂, representan impurezas primarias.

20 En la Tabla mostrada en la Figura 3 se representan de nuevo recopiladas todas las tasas de reducción determinadas. A lo largo de las abscisas se aplican los esmaltes respectivos (esmalte estándar SG, HG1, HG2, HG-P1, HG-P2, HG-P3, HG-C1, HG-C2, HG-C3), a lo largo de las ordenadas, la tasa de reducción respectiva en unidades log₁₀. Se demuestra muy claramente el extraordinario efecto desinfectante de los esmaltes de acuerdo con la invención que contienen, junto a ZnO, los óxidos metálicos PbO y CuO evidentemente responsables para el efecto claramente mejorado en diferentes porciones de mezcladura y cuantitativas.

Finalmente, también se produjo un cuerpo de ensayo con un esmalte con contenido en Bi₂O₃. Este esmalte no contenía PbO ni CuO.

25 La barbotina se produjo también aquí de nuevo basándose en la tanda de materias primas conforme al esmalte HG1, contenía por lo tanto ZnO. Se añadió un contenido en Bi₂O₃ de 0,5% en masa en forma de polvo. También esta barbotina se pulverizó sobre un cuerpo cerámico previamente cocido con un grosor de capa de aprox. 1 mm y, a continuación, se coció para la formación del esmalte cocido.

30 Tras el acabado del cuerpo de ensayo se examinó acto seguido también aquí el efecto antimicrobiano de la superficie del esmalte conforme al estándar JIS. Se determinó una tasa de reducción de 4,3 unidades log₁₀. También esta tasa de reducción se encuentra claramente por encima de la del esmalte HG1 que contiene solo ZnO. Esto quiere decir que solo la adición de una pequeña cantidad de Bi₂O₃ conduce a una mejora clara de la propiedad antibacteriana del esmalte.

REIVINDICACIONES

1. Objeto cerámico en forma de un objeto sanitario, de cocina o de laboratorio, que comprende un cuerpo base cerámico, así como un esmalte cocido aplicado sobre éste, conteniendo el esmalte cocido SiO_2 en un 45-55% en masa, Al_2O_3 en un 6-12% en masa, ZnO en un 15-35% en masa, así como, además, PbO en un 0,1-15% en masa y/o CuO en un 0,025-2% en masa y/o Bi_2O_3 en un 0,25-7% en masa.
2. Objeto cerámico según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido en PbO oscila entre 0,5-12% en masa y/o el contenido en CuO oscila entre 0,05-1,5% en masa y/o el contenido en Bi_2O_3 oscila entre 0,35-6% en masa.
3. Objeto cerámico según la reivindicación 2, caracterizado por que el contenido en PbO debería oscilar ente 0,75-10% en masa y/o el contenido en CuO oscila entre 0,075-1,25% en masa y/o el contenido en Bi_2O_3 oscila entre 0,5-5% en masa.
4. Objeto cerámico según la reivindicación 3, caracterizado por que el contenido en PbO oscila entre 1-8% en masa y/o el contenido en CuO oscila entre 0,1-1% en masa.
5. Objeto cerámico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está contenido tanto PbO como CuO , pero no Bi_2O_3 , o está contenido Bi_2O_3 , pero no PbO o CuO .
6. Objeto cerámico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido en ZnO oscila entre 18-32% en masa.
7. Objeto cerámico según la reivindicación 6, caracterizado por que el contenido en ZnO oscila entre 20-30% en masa.
8. Objeto cerámico según la reivindicación 7, caracterizado por que el contenido en ZnO oscila entre 22-28% en masa.
9. Objeto cerámico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el grosor de capa del esmalte oscila entre 0,1-3 mm.
10. Objeto cerámico según la reivindicación 9, caracterizado por que el grosor de capa oscila entre 0,5-1 mm.
11. Procedimiento para la producción de un objeto cerámico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por las siguientes etapas:
- provisión de un cuerpo base cerámico no cocido o previamente cocido,
 - aplicación de un revestimiento del esmalte utilizando una barbotina que contiene una frita de plomo en un 0,12-18% en masa, que contiene al menos 80% en masa de PbO , y/o polvo de CuO en un 0,025-2% en masa y/o polvo de Bi_2O_3 en un 0,25-7% en masa,
 - realización de una cochura bajo la formación de un esmalte cocido a una temperatura de 1100-1350 °C.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que se utiliza una barbotina que contiene frita de plomo en un 0,6-14,4% en masa y/o polvo de CuO en un 0,05-1,5% en masa y/o polvo de Bi_2O_3 en un 0,35-6% en masa.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que se utiliza una barbotina que contiene frita de plomo en un 0,9-12% en masa y/o polvo de CuO en un 0,075-1,25% en masa y/o polvo de Bi_2O_3 en un 0,5-5% en masa.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que se utiliza una barbotina que contiene frita de plomo en un 0,12-9,6% en masa y/o polvo de CuO en un 0,1-1% en masa.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado por que se utiliza una barbotina en la que está contenido tanto PbO como CuO , pero no Bi_2O_3 , o está contenido Bi_2O_3 , pero no PbO o CuO .
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 15, caracterizado por que se utiliza una barbotina que contiene ZnO en un 18-32% en masa.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que se utiliza una barbotina que contiene ZnO en un 20-30% en masa.

ES 2 727 461 T3

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que se utiliza una barbotina que contiene ZnO en un 22-28% en masa.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizado por que el revestimiento de esmalte se aplica con un grosor de capa entre 0,1-3 mm.

5 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que el grosor de capa oscila entre 0,5-1 mm.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 20, caracterizado por que el revestimiento de esmalte se aplica en un proceso de impresión, en particular serigrafía, colada, inyección, pulverización, aplicación con brocha o inmersión, o en una combinación de al menos dos de los procedimientos mencionados

FIG. 1

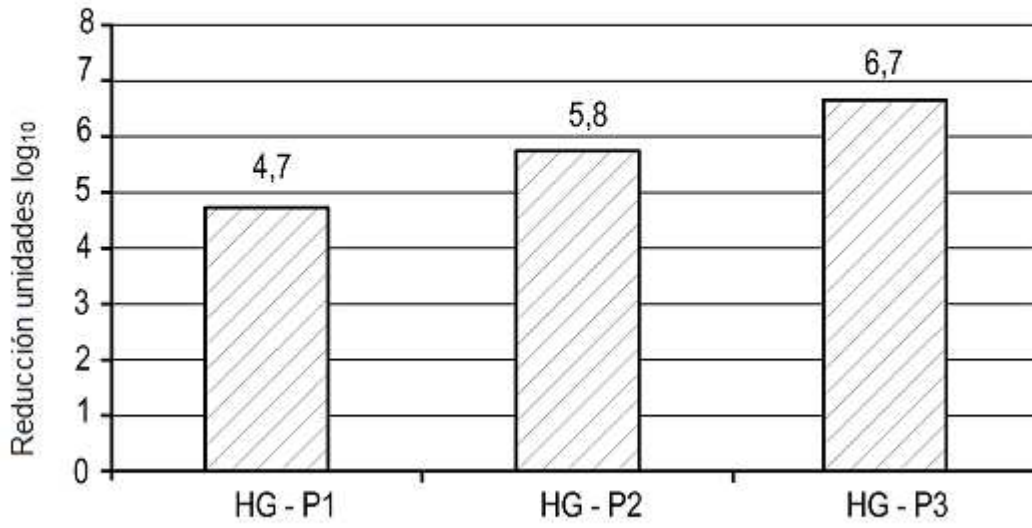


FIG. 2

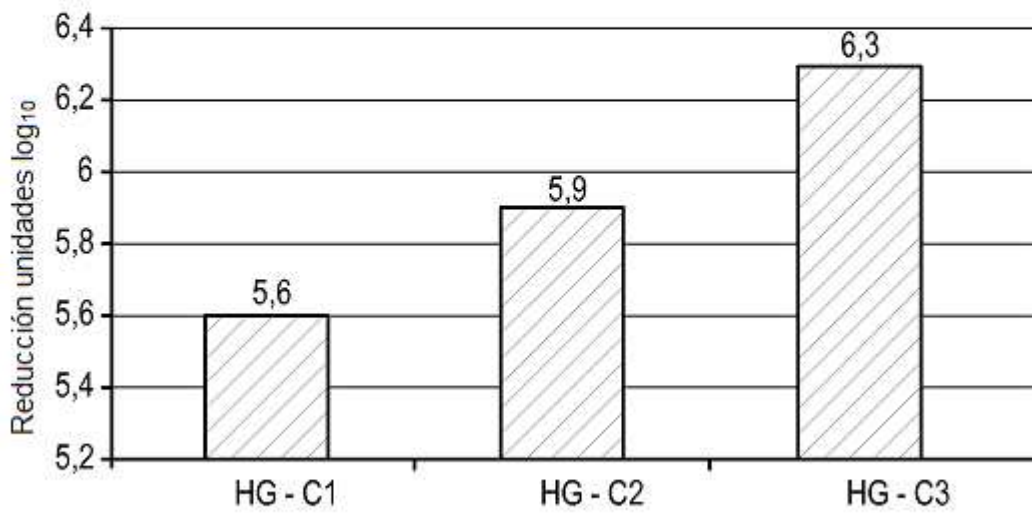


FIG. 3

