



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0801785-9 B1



(22) Data do Depósito: 02/05/2008

(45) Data de Concessão: 22/01/2019

(54) Título: ESMALTE VIDRADO ANTIMICROBIANO PARA PEÇAS CERÂMICAS, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ESMALTE VIDRADO ANTIMICROBIANO PARA PEÇAS CERÂMICAS, PROCESSO DE ESMALTAÇÃO ANTIMICROBIANA EM PEÇAS CERÂMICAS E PEÇA CERÂMICA

(51) Int.Cl.: C03C 3/04; C03C 8/14; C04B 41/81; C04B 33/34.

(73) Titular(es): DURATEX S.A..

(72) Inventor(es): ROBERTO ARRUDA MORTARA.

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a um esmalte vidrado antimicrobiano compreendendo óxido de alumínio, óxido de silício e óxidos de metais fundentes e prata para cerâmicas, formando uma suspensão aquosa concentrada com tamanho de partícula adequado para ser aplicada a peças de cerâmicas através de nebulização com revólver de pintura, na superfície da peça cerâmica previamente recoberta com o vidrado de acabamento da peça cerâmica. A seguir, a referida peça é submetida a um tratamento térmico, que vai permitir, de uma só vez, a sinterização do corpo cerâmico, a fusão e nivelamento do vidrado de acabamento e a fixação do vidrado antimicrobiano.

"ESMALTE VIDRADO ANTIMICROBIANO PARA PEÇAS CERÂMICAS, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ESMALTE VIDRADO ANTIMICROBIANO PARA PEÇAS CERÂMICAS, PROCESSO DE ESMALTAÇÃO ANTIMICROBIANA EM PEÇAS CERÂMICAS E PEÇA CERÂMICA".

5 Campo da invenção

A presente invenção refere-se a um esmalte vidrado antimicrobiano para aplicação em peças cerâmicas, por exemplo, louças sanitárias e revestimentos cerâmicos, utilizando prata metálica, como agente antimicrobiano de longa duração, sem alterar as usuais etapas de fabricação de referidas peças cerâmicas. A presente invenção refere-se, ainda, aos processos de obtenção do esmalte vidrado antimicrobiano e ao processo de esmaltação antimicrobiana pelo uso do referido esmalte vidrado.

15 Antecedentes da invenção

Nos conhecidos processos de fabricação de peças cerâmicas, mais particularmente, de louças sanitárias, é inicialmente produzida a barbotina ou argila líquida obtida de uma mistura de argilas, caulim, filitos, feldspato e quartzo.

A barbotina é então vazada em moldes formados em gesso ou resina, sendo extraída do molde, em estado ainda maleável e conduzidas a uma fase de secagem em fornos, sob umidade e temperatura controladas, para a redução do teor de água da peça para valores em torno de 1%. As peças cerâmicas assim formadas são então conduzidas a uma etapa de revestimento, geralmente denominada de esmaltagem ou de vitrificação e que compreende a aplicação de um esmalte vidrado de acabamento por meio de procedimentos adequados, geralmente por pulverização.

O esmalte vidrado de acabamento típico é produzido de uma mistura de caulim, feldspato, quartzo, colorantes opcionais e outros aditivos. As peças revestidas com o esmalte vidrado de acabamento são queimadas em fornos contínuos ou intermitentes em temperaturas elevadas, de cerca de 1250°C, para a produção da peça vitrificada, com aparência típica de uma louça vítrea.

06/11

AOIN 5 9/16
CO3C 3/14

Em uma proposta da técnica anterior, definida no pedido de patente PI 0507010-4, a característica antimicrobiana a ser imprimida à peça cerâmica é obtida fazendo-se com que o referido e conhecido esmalte vidrado de acabamento

5 passa a apresentar uma propriedade antimicrobiana comercialmente aceitável após o processo de queima.

Nessa proposta da técnica anterior, o agente antimicrobiano é obrigatoriamente definido como um dos componentes dos conhecidos esmaltes vidrados de

10 acabamento, os quais, como é sabido, são necessariamente aplicados à peça cerâmica em quantidades relativamente grandes que podem alcançar cerca de 3 quilos se considerarmos as usuais louças sanitárias.

Assim, como descrito na página 2, linhas 19 a 28, do

15 pedido de patente PI 0507010-4, para que os agentes antimicrobianos inorgânicos possam efetivamente ter a função antimicrobiana na peça cerâmica, é necessário ou o uso de certas quantidades do referido agente na mistura dos componentes formadores do esmalte vidrado de

20 acabamento.

Mesmo sendo os agentes antimicrobianos inorgânicos a base de prata conhecidos da técnica, seu uso na formação do esmalte vidrado de acabamento torna-se economicamente inviável, fazendo com que a referida proposta anterior

25 seja diferenciada pelo fato de usar uma mistura de óxido de zinco e borato de zinco como agente antimicrobiano na composição do esmalte vidrado de acabamento.

A prata metálica é considerada um agente antimicrobiano excessivamente caro quando utilizado como componente do

30 usual esmalte vidrado de acabamento.

Conseqüentemente, é desejável prover-se uma solução técnica que permita a utilização de todo o potencial da prata como agente antimicrobiano na formação economicamente viável de peças cerâmicas apresentando

35 propriedade antimicrobiana.

Sumário da invenção

Em função das limitações da técnica anterior, a invenção

tem, por objetivo, prover um esmalte vidrado antimicrobiano contendo prata metálica como agente antimicrobiano e que possa conferir propriedades bactericidas em uma ampla gama de produtos cerâmicos, utilizando quantidades economicamente viáveis de prata metálica e sem alterar os usuais procedimentos de fabricação de referidos produtos.

O objetivo acima é alcançado a partir de um esmalte vidrado antimicrobiano compreendendo: uma suspensão aquosa concentrada contendo: 50 a 80% (p/p) de óxido de silício; 8 a 12% (p/p) de óxido de alumínio; 12 a 17% de óxido de zinco; 10 a 20% (p/p) de pelo menos um metal fundente, selecionado de óxido de cálcio, óxido de potássio e óxido de sódio; e 0,005 a 0,1% (p/p) e, mais preferivelmente, 0,005 a 0,05% (p/p) de prata metálica, dita suspensão aquosa apresentando uma viscosidade entre cerca de 500 a cerca de 1.500 centipoise.

Deve ser entendido que as proporções dos componentes da formulação objeto da presente invenção são indicadas no presente relatório em partes por peso (p/p) da referida suspensão aquosa concentrada.

A presente invenção tem ainda por objetivo um processo simples e realizável com a utilização de meios e equipamentos convencionais, para obtenção do referido esmalte vidrado antimicrobiano.

Ainda um outro objetivo da presente invenção é a provisão de um processo de esmaltação antimicrobiana em peças cerâmicas que compreende, basicamente, a aplicação do referido esmalte vidrado antimicrobiano sobre a superfície de uma peça cerâmica, já prévia e superficialmente recoberta por um filme de esmalte vidrado de acabamento e ainda a etapa de submeter a peça cerâmica a um tratamento térmico de sinterização de seu corpo cerâmico e de fusão e nivelamento do esmalte vidrado de acabamento.

Como pode ser observado, pelas características acima mencionadas, a presente invenção prove um esmalte vidrado

antimicrobiano, contendo uma adequada, eficiente e reduzida quantidade de prata metálica, a ser aplicado, em fina camada, sobre o usual esmalte vidrado de acabamento de peças cerâmicas, antes da queima destas últimas.

- 5 Deve ser observado que o zinco, além de coadjuvante no efeito antimicrobiano, é um componente fundamental à formulação, pois viabiliza a adequada fixação da prata na superfície da peça. Além disso, um outro benefício obtido pela adição do zinco é a de diminuição da rugosidade da
- 10 superfície da peça cerâmica. Desta forma, o efeito antimicrobiano é potencializado pela maior dificuldade de adesão de dejetos na superfície da peça e reduzindo, conseqüentemente, a proliferação de microorganismos.
- O efeito antimicrobiano da prata é potencializado pela
- 15 presença do zinco em elevadas concentrações e pela baixa rugosidade da superfície obtida na peça cerâmica.
- Consegue-se assim, a obtenção de peças cerâmicas com eficazes propriedades antimicrobianas, utilizando reduzidas quantidades de um agente antimicrobiano
- 20 inorgânico altamente eficiente e de custo elevado.

Descrição detalhada da invenção

- O esmalte vidrado antimicrobiano objeto da presente invenção, é obtido a partir de uma mistura contendo 50 a 80% de óxido de silício; 8 a 12% de óxido de alumínio;
- 25 12 a 17% de óxido de zinco; 10 a 20% de pelo menos um metal fundente, selecionado de óxido de cálcio, óxido de potássio e óxido de sódio; e 0,005 a 0,1% e, mais preferivelmente, 0,005 a 0,05% de prata metálica, dita suspensão aquosa apresentando uma viscosidade entre cerca
- 30 de 500 a cerca de 1.500 centipoise.

- Dependendo das características das partículas dos óxidos utilizados na formulação, pode ser necessária a realização de uma etapa adicional de moagem das partículas definidoras da fase sólida da suspensão aquosa
- 35 concentrada, caso dita fase sólida contenha partículas maiores que cerca de 40 μ m. A moagem pode ser realizada com a mistura dos óxidos em condição seca ou também com

adição de água, considerando que não deve haver mais que 1%, em massa, de partículas maiores que 40 micrometros na definição da fase sólida da suspensão. A moagem pode ser feita em meio aquoso ou sem água. Os componentes da fase

5 sólida da suspensão podem ser moídos individualmente, ou em misturas parciais, ou em misturas contendo toda a formulação.

Se a matéria-prima tem tamanho adequado de partícula, a suspensão pode ser diretamente homogeneizada, sem moagem

10 prévia, em tanques dispersores, não ilustrados e descritos por não se constituírem em elemento relevante aos efeitos obtidos com o esmalte da presente invenção.

Deve ser entendido que, mesmo havendo adição de água à mistura dos componentes da fase sólida da suspensão, por

15 exemplo, durante uma moagem prévia, pode ser necessária à adição adicional de água para se alcançar a viscosidade desejada ou uma viscosidade próxima à desejada e a ser ajustada em uma fase posterior do processo de obtenção do esmalte.

Após a obtenção da suspensão aquosa concentrada com a viscosidade desejada, pode ser necessário que ela seja submetida a uma etapa de remoção de partículas

20 contaminantes por meio de peneiramento e/ou extração magnética. Assim, se a suspensão preparada contiver partículas contaminantes que provoquem manchas, pintas,

25 aspereza ou outros defeitos na superfície da louça, esta contaminação deve ser removida. Esta remoção pode ser feita com a passagem da suspensão por peneira, com uma abertura de tela que deve ser suficientemente pequena,

30 para reter os contaminantes e suficientemente grande para permitir uma boa vazão da suspensão, e ou com a passagem da suspensão através de ímã, permanente ou eletroímã.

Após etapa de limpeza, para remoção de impurezas, a suspensão deve ter a sua viscosidade controlada para

35 permitir a adequada aplicação do esmalte.

Antes de aplicar a suspensão na superfície da peça, suas condições de escoamento (reologia) e retenção de água

devem ser controladas.

A etapa de controle das condições de viscosidade/escoamento da suspensão aquosa concentrada pode ser realizada por meio da inclusão, além da água, de defloculantes a base de carbonato de sódio, silicato de sódio, poliacrilato de sódio, polimetafosfato de sódio, e/ou pela adição de ligantes a base de "Peptapom", "Tixolan" e carboximetilecelulose. Assim, dependendo das características dos aditivos utilizados, o controle da viscosidade adequada à aplicação da suspensão aquosa pode ser obtido com o uso de um, do outro ou de ambos os aditivos com respectivas funções defloculante e ligante. Pode ser ainda utilizada a água como elemento de controle da viscosidade/escoamento.

Se desejado, outros agentes antimicrobianos podem ser adicionados à suspensão para aumentarem sua estabilidade durante o tempo de prateleira. Esses agentes podem incluir, por exemplo, biocidas, empregados em uma concentração de 0,2 % a 0,5 % em peso da suspensão aquosa concentrada. Dentre os biocidas preferidos, pode ser selecionado o formaldeído ou formulações precursoras de formaldeído.

São conhecidas da técnica, as várias fontes necessárias para obtenção dos componentes que compõem a suspensão da presente invenção. As fontes de óxido de silício podem ser selecionadas de feldspato potássico ou feldspato sódico, quartzo, caulim, e volastonita.

A fonte de óxido de alumínio ser selecionada de feldspato potássico ou feldspato sódico, caulim, e alumina hidratada.

A fonte de óxido de cálcio, como metal fundente, ser selecionada de volastonita, calcário e calcita.

A fonte de sódio e potássio pode ser selecionada de feldspato sódico e potássico.

A suspensão aquosa concentrada limpa e apresentando viscosidade/escoamento adequado é então aplicada, por nebulização com revolver de pintura, sobre a superfície

178

- de uma peça cerâmica, já prévia e superficialmente recoberta por um filme de esmalte vidrado de acabamento. Para promoção do fluxo de esmalte no revólver pode ser usado vaso de pressão ou bomba. Devem ser controlados a
- 5 vazão da suspensão e o perfil da área nebulizada (chamada de "leque" de nebulização). Para este controle é condição necessária o controle das condições de escoamento citadas acima e também a adequada regulagem do revólver de pintura.
- 10 Após a pulverização do esmalte vidrado antimicrobiano da invenção, sobre a peça cerâmica, esta é submetida a um tratamento térmico de sinterização (queima) do corpo cerâmico e de fusão e nivelamento do esmalte vidrado de acabamento.
- 15 O tratamento térmico para fixação da camada antimicrobiana na superfície da peça pode ser dado em fornos contínuos ou em fornos intermitentes. As taxas de aquecimento e resfriamento devem ser tais que permitam a adequada sinterização do corpo cerâmico e a fusão e
- 20 nivelamento do vidrado de acabamento. A temperatura máxima do tratamento não deve ultrapassar cerca de 1.250°C.
- O artigo revestido depois de queimado, mantém suas características antimicrobianas.

REIVINDICAÇÕES

1. Esmalte vidrado antimicrobiano para peças cerâmicas, caracterizado pelo fato de compreender uma suspensão aquosa concentrada contendo: 50 a 80% (p/p) de óxido de silício; 8 a 12%(p/p) de óxido de alumínio; 12 a 17%(p/p) de óxido de zinco; 10 a 20% de pelo menos um óxido metálico fundente, selecionado de óxido de cálcio, óxido de potássio e óxido de sódio; e 0,005 0,05% (p/p) de prata metálica, dita suspensão aquosa apresentando uma viscosidade entre 500 a 1.500 centipoise.
2. Esmalte vidrado antimicrobiano, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a referida suspensão aquosa concentrada ter sua fase sólida definida por partículas entre 40 µm a 0,1 µm.
3. Esmalte vidrado antimicrobiano, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a suspensão aquosa concentrada compreender ainda pelo menos um elemento controlador de viscosidade/escoamento, adicional à água, definido por pelo menos um defloculante selecionado de carbonato de sódio, silicato de sódio, poliacrilato de sódio e polimetafosfato de sódio; e/ou por pelo menos um ligante a base de carboximetilecelulose.
4. Esmalte vidrado antimicrobiano, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a suspensão aquosa concentrada compreender ainda de 0,2 % a 0,5%(p/p) de um biocida selecionado de formaldeído, ou formulações precursoras de formaldeído.
5. Esmalte vidrado antimicrobiano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, ou 4, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de silício ser selecionada de feldspato potássico ou feldspato sódico, quartzo, caulim, e volastonita.
6. Esmalte vidrado antimicrobiano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, ou 4, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de alumínio ser selecionada de feldspato potássico ou feldspato sódico, caulim, e alumina hidratada.

7. Esmalte vidrado antimicrobiano, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, ou 4, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de cálcio, como metal fundente, ser selecionada de volastonita, calcário e calcita.
- 5 8. Esmalte vidrado antimicrobiano, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a fonte de óxidos de sódio e potássio serem selecionados de feldspato sódico e feldspato potássico.
- 10 9. Processo para obtenção de um esmalte vidrado antimicrobiano para peças cerâmicas, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de misturar 50 a 80%(p/p) de óxido de silício; 8 a 12%(p/p) de óxido de alumínio; 12 a 17%(p/p) de óxido de zinco; 10 a 20%(p/p) de pelo menos
- 15 um óxido metálico fundente, selecionado de óxido de cálcio, óxido de potássio e óxido de sódio; e 0,005 0,05% (p/p) de prata metálica; e água para obter uma suspensão aquosa concentrada apresentando uma viscosidade entre 500 a 1.500 centipoise.
- 20 10. Processo para obtenção de esmalte vidrado antimicrobiano para peças cerâmicas, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de incluir a etapa de controlar as condições de viscosidade/escoamento da suspensão aquosa concentrada, por meio da inclusão de
- 25 defloculantes a base de carbonato de sódio, silicato de sódio, poliacrilato de sódio, polimetáfosfato de sódio, e/ou pela adição de ligantes a base de carboximetilecelulose.
- 30 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de compreender a etapa adicional de moer as partículas definidoras da fase sólida da suspensão aquosa concentrada, caso dita fase sólida contenha partículas maiores que 40 µm.
- 35 12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de remoção de partículas

contaminantes da suspensão aquosa concentrada por meio de peneiramento e/ou extração magnética.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a suspensão aquosa concentrada compreender ainda de 0,2% a 0,5%(p/p) de um biocida selecionado de formaldeído, ou formulações precursoras de formaldeído.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de silício ser selecionada de feldspato potássico ou feldspato sódico, quartzo, caulim, e volastonita.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10, 11, 12, ou 13, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de alumínio ser selecionada de feldspato potássico ou feldspato sódico, caulim, e alumina hidratada.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9, 10, 11, 12, ou 13, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de cálcio, como metal fundente, ser selecionada de volastonita, calcário e calcita.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de a fonte de sódio e potássio serem selecionados de feldspato sódico e potássico.

18. Processo de esmaltação antimicrobiana em peças cerâmicas, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- misturar 50 a 80% (p/p) de óxido de silício; 8 a 12%(p/p) de óxido de alumínio; 12 a 17%(p/p) de óxido de zinco; 10 a 20% de pelo menos um óxido metálico fundente, selecionado de óxido de cálcio, óxido de potássio e óxido de sódio; e 0,005 0,05%(p/p) de prata metálica; e água para obter uma suspensão aquosa concentrada apresentando uma viscosidade entre 500 a 1.500 centipoise;

- aplicar a suspensão aquosa concentrada sobre a superfície de uma peça cerâmica, já previa e superficialmente recoberta por um filme de esmalte vidrado de acabamento; e

- 5 - submeter à peça cerâmica a um tratamento térmico de sinterização do corpo cerâmico e de fusão e nivelamento do esmalte vidrado de acabamento.

19. Processo de esmaltação, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de incluir a etapa de
10 controlar as condições de viscosidade/escoamento da suspensão aquosa concentrada, por meio da inclusão de defloculantes a base de carbonato de sódio, silicato de sódio, poliacrilato de sódio, polimetafosfato de sódio, e/ou pela adição de ligantes a base de
15 carboximetilecelulose.

20. Processo de esmaltação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de compreender a etapa adicional de moer as partículas definidoras da fase sólida da suspensão aquosa
20 concentrada, caso dita fase sólida contenha partículas maiores que 40 µm.

21. Processo de esmaltação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de remoção de partículas
25 contaminantes da suspensão aquosa concentrada por meio de peneiramento e/ou extração magnética.

22. Processo de esmaltação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de silício ser selecionada de
30 feldspato potássico ou feldspato sódico, quartzo, caulim, e volastonita.

23. Processo de esmaltação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de alumínio ser selecionada de
35 feldspato potássico ou feldspato sódico, caulim, e alumina hidratada.

24. Processo de esmaltação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de a fonte de óxido de cálcio, como metal fundente, ser selecionada de volastonita, calcário e calcita.

5 25. Processo de esmaltação, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18, 19, 20 ou 21, caracterizado pelo fato de a fonte de sódio e potássio serem selecionados de feldspato sódico e feldspato potássico.

10 26. Peça cerâmica, por exemplo, uma louça sanitária, caracterizada pelo fato de incorporar em pelo menos parte de sua superfície, uma fina camada de esmalte vidrado antimicrobiano, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.