



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 943**

51 Int. Cl.:  
**C04B 41/90** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06023875 .5**

96 Fecha de presentación : **17.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1808424**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un objeto de cerámica o porcelana revestido con una capa de metal noble, así como objeto de cerámica o porcelana revestido con una capa de este tipo.**

30 Prioridad: **17.01.2006 DE 10 2006 002 373**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.01.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.01.2011**

73 Titular/es: **DURAVIT AG.**  
**Werderstrasse 36**  
**78132 Hornberg, DE**

72 Inventor/es: **Gendronneau, Damien;**  
**Sonntag, Pedro y**  
**Stammel, Thomas**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 350 943 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

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de un objeto de cerámica o porcelana revestido con una capa de metal noble.

En el caso de objetos de cerámica o porcelana, independientemente de que se trate de objetos de uso corriente o domésticos, o de artículos sanitarios, sobre el esmalte del objeto, que se había aplicado en una etapa del procedimiento llevada a cabo previamente, se aplica a veces una muy delgada capa de metal noble, con el fin de conferir al objeto un aspecto externo o respectivamente diseño especial. El objeto es provisto en este caso primeramente de una capa de esmalte brillante, que se forma mediante aplicación de una suspensión de esmalte y mediante una subsiguiente desecación en horno de la misma. Sobre esta capa de esmalte brillante se aplica a continuación la capa de metal noble mediando utilización de adecuadas soluciones que contienen un metal noble, las cuales son a continuación secadas en horno.

Ciertamente, el aspecto externo o respectivamente diseño del objeto de cerámica o porcelana se puede estructurar ventajosamente de este modo, pero es desventajosa la alta sensibilidad frente a los arañazos del revestimiento con un metal noble. Usualmente, la capa de metal noble es muy delgada, el espesor de la misma está situado en la región de aproximadamente  $0,1 \mu\text{m}$ . Un choque con un objeto más duro o más agudo conduce, en los casos de las conocidas capas de metales nobles, muy frecuentemente a la formación de un arañazo, es decir que la capa de metal noble es dañada y erosionada, de tal manera que resulta visible el esmalte brillante situado debajo de ella, que se distingue por una extrema lisura superficial, Como consecuencia de ello, en la mayoría de los casos se pueden revestir con una capa de metal noble solamente los objetos que sirven p.ej. para finalidades decorativas, y que, por lo tanto, no constituyen objetos de uso corriente que se usan frecuentemente, ya que allí es relativamente pequeño el peligro de dañar a la capa de metal noble.

A partir del documento de patente alemana DE 31 22 546 C2 se conoce una calcomanía cerámica, que puede ser aplicada sobre un cuerpo cerámico y que tiene una formulación de metal noble brillante, que puede ser secada en horno.

A partir del documento de solicitud de patente japonesa JP 6-056558 A se conoce un artículo cerámico, sobre cuya superficie está estructurada una capa de fundente vítreo con partículas integradas de zirconio, por encima de la que se forma

un denominado color acumulado (en inglés "build-up color"). La capa de fundente vítreo está revestida con una capa de metal noble.

Además, a partir del documento de patente de la República Democrática Alemana DD 157 327 B1 se conoce un esmalte mate teñido, en particular para baldosas de paredes y suelos. De acuerdo con el Ejemplo C de aquel documento, el esmalte tiene, entre otras cosas, una elevada resistencia frente al desgaste superficial. Sobre la superficie vidriada, por ejemplo, de una baldosa, se puede aplicar una decoración adicional.

Para el presente invento se presenta como fundamento la misión de indicar un procedimiento, que haga posible la producción de un objeto de cerámica o porcelana revestido con una capa de metal noble, que tenga una resistencia frente a los arañazos manifiestamente más alta.

Para resolver de este problema, conforme al invento se prevé un procedimiento, en el que

- sobre el objeto no cocido se aplica primeramente una suspensión de esmalte mate en un espesor de capa de 0,5 a 1,5 mm
- y se seca en horno para la formación de una capa áspera de esmalte mate con una profundidad media de asperezas  $R_z$  comprendida entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ ,
- sobre la cual se aplica a continuación una solución que contiene un metal noble, de tal manera que, después de la desecación en horno, la capa de metal noble forme un espesor de capa comprendido entre 0,05 y 1,5  $\mu\text{m}$ .

Al contrario que en el caso del estado de la técnica, sobre el objeto de cerámica o porcelana no cocido no se aplica ningún esmalte brillante, sino una capa de esmalte mate. Una tal capa de esmalte mate se distingue por el hecho de que tiene una determinada aspereza superficial, muy fina. Para la producción, sobre el objeto no cocido se aplica primeramente una suspensión acuosa de un esmalte mate en un espesor de capa de aproximadamente 0,5 - 1 mm, de manera preferida mediante proyección. La suspensión de un esmalte mate - al contrario que una suspensión de un esmalte brillante - contiene unos componentes que son difícilmente fusibles, los cuales no se funden o sólo se funden parcialmente durante la subsiguiente cocción o respectivamente, al enfriarse, se segregan en forma de cristales. Estos granos o cristales sobresalen desde la superficie del esmalte mate o están revestidos con una capa vítrea. La capa vítrea adopta los contornos de los granos o respectivamente de los cristales, resultando la muy fina aspereza

superficial. Por lo tanto, sobre el objeto de porcelana queda una capa de silicato, que se compone de una matriz vítrea, en la que están empotrados los granos o cristales minerales. La típica profundidad promediada de asperezas  $R_z$  (DIN) se sitúa frecuentemente en el intervalo de aproximadamente 20 - 40  $\mu\text{m}$ .

5           En una segunda fase de trabajo se aplica entonces una solución que contiene un metal noble, de manera preferida asimismo por proyección, y a continuación el objeto es sometido a una segunda cocción. Los componentes de la solución se evaporan, y sobre la superficie ligeramente áspera de la capa de esmalte mate queda una capa metálica muy delgada de 0,05 - 1,5  $\mu\text{m}$ , de manera  
10           preferida con un espesor de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ . La fina aspereza del esmalte permanece conservada, puesto que la capa metálica es muy delgada en comparación con la aspereza superficial. No obstante, resulta un aspecto superficial liso, armónico para el observador, puesto que la aspereza del esmalte mate y, adaptándose a ésta, la aspereza de la capa de metal noble, es mínima y muy fina.

15           Esta ligera aspereza que se presenta a pesar del revestimiento, es la causa de la alta resistencia frente a los arañazos de una capa de metal noble, que se ha producido de la manera conforme al invento. Incluso cuando, por descuido, se golpee en el objeto revestido con otro objeto, la capa de metal noble sólo se erosionará en la zona de las puntas del esmalte. En todas las zonas que siguen a  
20           ésta, por lo tanto en los flancos de las elevaciones y de los valles, la capa de metal noble permanece no obstante intacta. Como consecuencia de ello no se efectúa ninguna erosión en gran área de la capa, tal como sucedería en el caso de una capa de esmalte brillante, situada debajo de ella, en vez de esto sólo tiene lugar una erosión puntual, extremadamente pequeña, que no llama la atención  
25           ópticamente a simple vista, ya que la zona superficial más grande de la capa de metal noble no ha sido tocada en absoluto por el objeto lesivo.

          En total, el procedimiento conforme al invento permite por consiguiente la producción de un objeto de cerámica o porcelana con un revestimiento de metal noble esencialmente más resistente frente a los arañazos. En el caso de un tal  
30           objeto, se puede tratar de un arbitrario objeto de uso corriente tal como una vajilla, de un objeto decorativo tal como figuras o jarrones, o de piezas sanitarias tales como lavabos, tazas y cisternas de retretes, etc.

          Un perfeccionamiento especialmente ventajoso del procedimiento conforme al invento prevé que a la suspensión de esmalte mate se le añada por lo menos un

colorante para la formación de una capa teñida de esmalte mate. De acuerdo con esta realización del invento, para la disminución del contraste cromático entre la capa de esmalte mate y la capa de metal noble, se tiñe el esmalte mate, utilizándose de manera preferida un colorante o una mezcla de colorantes, cuyo color se acerque lo más grandemente que sea posible al color de la capa de metal noble, de tal manera que por consiguiente el color de la capa de esmalte mate sea similar al color de la capa de metal noble.

Como combinaciones de una capa de metal noble y de un esmalte teñido, convenientemente en el caso de la producción de una capa de oro, como colorante se utiliza un colorante mineral, que contiene pigmentos de Zr y V y /o de Zr, Si y Pr. Para la producción de una capa de platino, se utiliza un colorante mineral, que contiene un pigmento de Co, Fe, Mn, Ni o Cr, y un pigmento de Zr, Si y Fe. Esta enumeración de los pigmentos utilizables para la producción de una capa de esmalte mate en el caso de la producción de una capa de oro o de platino no es definitiva, en vez de esto se pueden utilizar fundamentalmente también otros colorantes, siempre y cuando que éstos hagan posible una tinción de la capa de esmalte.

Junto al procedimiento conforme al invento, el invento se refiere además a un objeto de cerámica o porcelana, producido según el procedimiento conforme al invento, con una capa de esmalte mate áspera, secada en horno, que tiene una profundidad media de asperezas  $R_z$  comprendida entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ , sobre la que se ha aplicado una capa de metal noble, secada en horno, con un espesor de capa comprendido entre 0,05 y 1,5  $\mu\text{m}$ . De manera preferida, la capa de esmalte mate está teñida, con el fin de disminuir el contraste cromático con la capa aplicada de metal noble o de compensarlo de un modo amplísimo o respectivamente total. Una abrasión local de la capa de metal noble en la zona de las elevaciones o puntas del esmalte, que hace visible a la capa de esmalte mate, no llama la atención en absoluto debido al escaso contraste cromático entre la capa de metal noble y la capa de esmalte mate.

Si la capa de metal noble es una capa de oro, conforme al invento la capa de esmalte mate es teñida por medio de un colorante mineral, que contiene pigmentos de Zr y V y/o de Zr, Si y Pr. Si en el caso de la capa de metal noble se trata de una capa de platino, la capa de esmalte mate es teñida conforme al invento

por medio de un colorante mineral, que contiene pigmentos de Co, Fe, Mn, Ni ó Cr y un pigmento de Zr, Si y Fe.

Otras/os ventajas, características y detalles adicionales del invento se establecen a partir del Ejemplo de realización que se describe seguidamente, así como con ayuda de las Figuras.

En este caso muestran:

La Fig. 1 un diagrama de flujos, que representa las etapas esenciales del procedimiento conforme al invento, y

La Fig. 2 una vista parcial de un objeto de cerámica o porcelana en corte.

La Fig. 1 muestra un diagrama de flujos de las etapas centrales principales del procedimiento conforme al invento. En la etapa **a** se produce primeramente de un modo en sí conocido un objeto cocido de cerámica o porcelana. En el caso de éste se trata, por ejemplo, de un objeto sanitario tal como un lavabo u objetos similares, que se producen usualmente mediante un moldeo de barbotina. Sobre la pieza en bruto no cocida, en la etapa **b** se aplica, predominantemente se proyecta. una suspensión de un esmalte mate La suspensión líquida del esmalte mate tiene, por ejemplo, la siguiente composición:

<b>Componente</b>	<b>% en peso</b>
Cuarzo	24,3
Chamota	8,3
Caolín	4,5
Nefelina-sienita	7,6
Dolomita	23,1
Carbonato de bario	2,7
Frita A	4,4
Frita B	6,8
Hidróxido de aluminio	8,2
Silicato de zirconio	10,1

Esta composición es dada solamente a modo de ejemplo, por supuesto que el esmalte mate puede tener también otra composición arbitraria distinta, siempre y cuando que esté asegurado que se forme un esmalte mate con una cierta aspereza superficial.

5           Esta suspensión de esmalte mate puede tener eventualmente unos aditivos colorantes, con el fin de formar una capa teñida de esmalte mate. El colorante mineral añadido se orienta convenientemente al tipo de la capa aplicada de metal noble. El objetivo es teñir la capa de esmalte mate de tal manera que resulte un  
10           contraste cromático lo más pequeño que sea posible entre la capa teñida de esmalte mate y la capa de metal noble aplicada seguidamente.

          En la etapa **c** se cuece seguidamente el objeto cubierto de esta manera con una suspensión de un esmalte mate en un espesor de 0,5 - 1,5, de manera predominante de aproximadamente 0,8 mm, a una temperatura de cocción comprendida entre 1.100°C y 1.300°C. En la etapa **d** se enfría el objeto cocido de  
15           cerámica o porcelana. Él tiene entonces una capa de esmalte mate con una fina aspereza superficial, que tiene una profundidad promediada de asperezas  $R_z$  (DIN)  $\leq 50 \mu\text{m}$ , en particular  $\leq 40 \mu\text{m}$ , con el fin de, por una parte, ser lo suficientemente áspera para tener una alta resistencia a los arañazos, y con el fin de, por otra parte, ser lo suficientemente delgada para ser una capa de metal noble lisa, ópticamente  
20           homogénea.

          En la siguiente etapa **e**, sobre la capa de esmalte mate se aplica seguidamente una solución que contiene un metal noble, que sirve para la formación de la capa de metal noble, de manera preferida también en este caso se proyecta, con el fin de hacer posible una aplicación lo más homogénea que sea  
25           posible.

          Como una solución que contiene un metal noble o respectivamente como una formulación de un metal noble se puede utilizar, por ejemplo, la formulación que es obtenible bajo el nombre comercial "Glanzgold GG 95/33-12%" de la entidad W.C. Heraeus GmbH, Ceramic Colours Division, Heraeusstr. 12-14, DE-63450  
30           Hanau, Alemania. Esta formulación contiene un sulforresinato de oro, otros resinatos metálicos adicionales así como ciertas resinas sintéticas y naturales disueltas en disolventes orgánicos. Con esta solución que contiene un metal noble, se puede producir una capa de oro.

Para la formación de una capa de platino se puede utilizar la formulación obtenible bajo el nombre comercial "Glanzplatin GP 3309/1" de la entidad W.C. Heraeus GmbH. Esta formulación contiene, junto al sulforresinato de oro, también un sulforresinato de platino, otros resينات metálicos adicionales y ciertas resinas sintéticas y naturales disueltas/os en disolventes orgánicos.

Después de la aplicación de la respectiva solución que contiene un metal noble, en la etapa **f**, el objeto de cerámica o porcelana se cuece una segunda vez. La temperatura de cocción se sitúa en el intervalo de 700 - 1.100°C, en particular en el intervalo de 800 - 900°C. Al realizar la cocción, los disolventes se evaporan, y finalmente se forma una capa homogénea de metal noble sobre la capa de esmalte mate que es áspera superficialmente, siendo la capa de metal noble asimismo ligeramente áspera, en lo esencial siguiendo al contorno de la capa de esmalte mate. Finalmente, en la etapa **g** se efectúa el enfriamiento del objeto acabado.

La Fig. 2 muestra en forma de una representación en cuanto al principio, un corte de detalle de un objeto de cerámica o porcelana 1 conforme al invento, p.ej. un objeto sanitario. Éste se compone del cuerpo de cerámica o porcelana 2 propiamente dicho, sobre el que se ha aplicado superficialmente una capa de esmalte mate 3. Ésta posee, tal como se puede observar, un perfil superficial áspero, estructurado en relieve, con un gran número de elevaciones irregulares 4 y de correspondientes cavidades 5. La representación es solamente de naturaleza ilustrativa y no está adaptada ni a una escala ni a una forma.

Sobre la capa de esmalte mate 3 se ha aplicado la capa de metal noble 6, que es manifiestamente más delgada que la capa de esmalte mate 3. Mientras que el espesor promedio de la capa de esmalte mate se sitúa en la región de aproximadamente 0,8 mm, el espesor de capa promedio de la capa de metal noble 6 es menor que 1 µm, y está situado de manera preferida en la región de aproximadamente 0,5 µm.

También se puede observar que la capa de metal noble 6 es ligeramente áspera, y, por lo tanto, tiene una superficie áspera estructurada en relieve. Ella cubre tanto a las elevaciones 4 así como también a las cavidades 5, estando rellenas las cavidades 5 con alguna cantidad más del material de metal noble, de tal manera que resulta un cierto aplanamiento de la estructura más áspera del esmalte. Si entonces se roza con un objeto duro contra la capa de metal noble 6, ésta sólo se erosiona en la zona de las puntas o respectivamente de las

elevaciones 4 de la superficie estructurada en relieve, todas las zonas que siguen a éstas permanecen esencialmente sin dañar. Por consiguiente, el aspecto visual global, a pesar de un cierto deterioro local puntual, que sin embargo es solamente microscópico, de la capa de metal noble, presenta una capa siempre todavía  
5 homogénea.

No obstante, si alguna vez la capa de metal noble resultase dañada en una mayor superficie, de tal manera que ella se erosione hasta llegar a la capa de esmalte mate, y por consiguiente este daño sea visible localmente, de manera conveniente en el caso del Ejemplo de realización mostrado, la capa de esmalte  
10 mate está teñida. Ella contiene unos pigmentos minerales 7, que se han incorporado con una densidad correspondientemente alta en la capa de esmalte mate 3, y que tiñen a ésta de un modo correspondiente. El pigmento o la mezcla de pigmentos, que se utiliza en cada caso, se orienta al hecho de si en el caso de la capa de metal noble 6 se trata de una capa de oro o de una capa de platino o de  
15 otra capa distinta. La intensidad de la tinción de la capa de esmalte mate 3, así como también del o de los pigmento(s) utilizados, se debería escoger siempre de tal manera que la capa de esmalte en color esté teñida tan intensamente que sólo resulte un pequeño contraste cromático entre ella y la capa de metal noble. Si, por lo tanto, la capa de metal noble 6 fuese dañada tan fuertemente que la capa de  
20 esmalte mate quedase al descubierto, entonces ésta desde el aspecto óptico no aparecería o sólo aparecería de un modo insignificante, toda vez que la diferencia cromática entre la capa de metal noble no dañada y la capa de esmalte mate dejada al descubierto es mínima por causa de su tinción.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de un objeto de cerámica o porcelana revestido con una capa de metal noble, en el que
- 5 - sobre el objeto no cocido se aplica primeramente una suspensión de esmalte mate en un espesor de capa de 0,5 a 1,5 mm
- y se seca en horno para la formación de una capa áspera de esmalte mate con una profundidad media de asperezas  $R_z$  comprendida entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ ,
- sobre la cual se aplica a continuación una solución que contiene un metal noble, de tal manera que, después de la desecación en horno, la capa de
- 10 metal noble forme un espesor de capa comprendido entre 0,05 y 1,5  $\mu\text{m}$ .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque a la suspensión de esmalte mate se le añade por lo menos un colorante para la formación de una capa teñida de esmalte mate.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque en el caso de la producción de una capa de oro, como colorante se utiliza un colorante mineral que contiene pigmentos de Zr y V y/o pigmentos de Zr, Si y Pr, y, para la producción de una capa de platino, se utiliza un colorante mineral, que contiene un pigmento de Co, Fe, Mn, Ni ó Cr, y un pigmento de Zr, Si y Fe.
- 20 4. Objeto de cerámica o porcelana, producido según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, con una capa áspera de esmalte mate, secada en horno (3), con una profundidad media de asperezas  $R_z$  comprendida entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ , sobre la que se aplica una capa de metal noble secada en horno (6) con un espesor de capa comprendido entre 0,05 y 1,5  $\mu\text{m}$ .
- 25 5. Objeto de cerámica o porcelana de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la capa de esmalte mate (3) está teñida.
6. Objeto de cerámica o porcelana de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la capa de metal noble (6) es una capa de oro y la capa de esmalte mate (3) se tiñe por medio de un pigmento mineral (7), que contiene
- 30 pigmentos de Zr y V y/o pigmentos de Zr, Si y Pr.
7. Objeto de cerámica o porcelana de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la capa de metal noble (6) es una capa de platino y la capa de esmalte mate (3) se tiñe por medio de un colorante mineral (7), que contiene un pigmento de Co, Fe, Mn, Ni ó Cr, y un pigmento de Zr, Si y Fe.

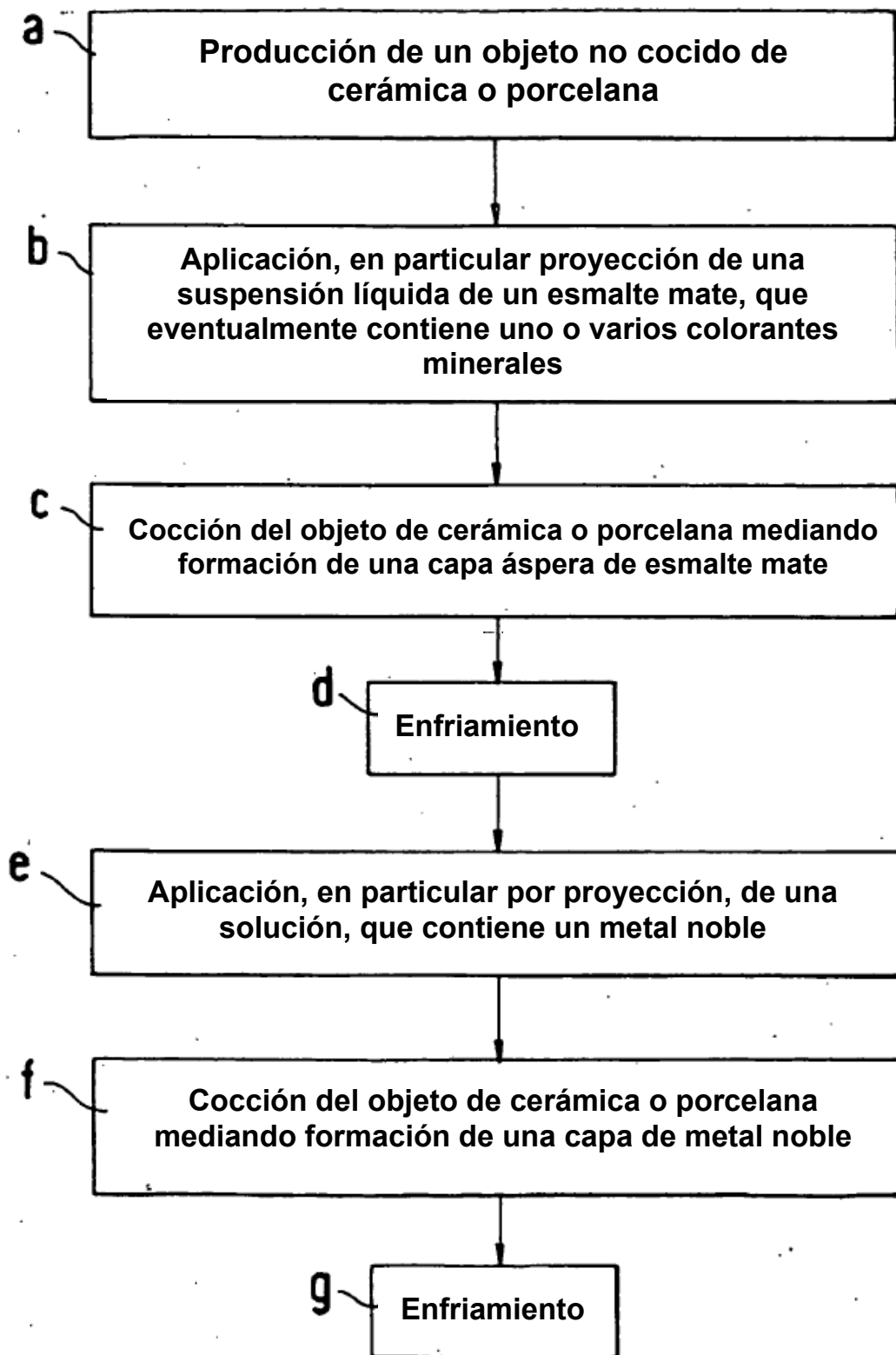


FIG. 1

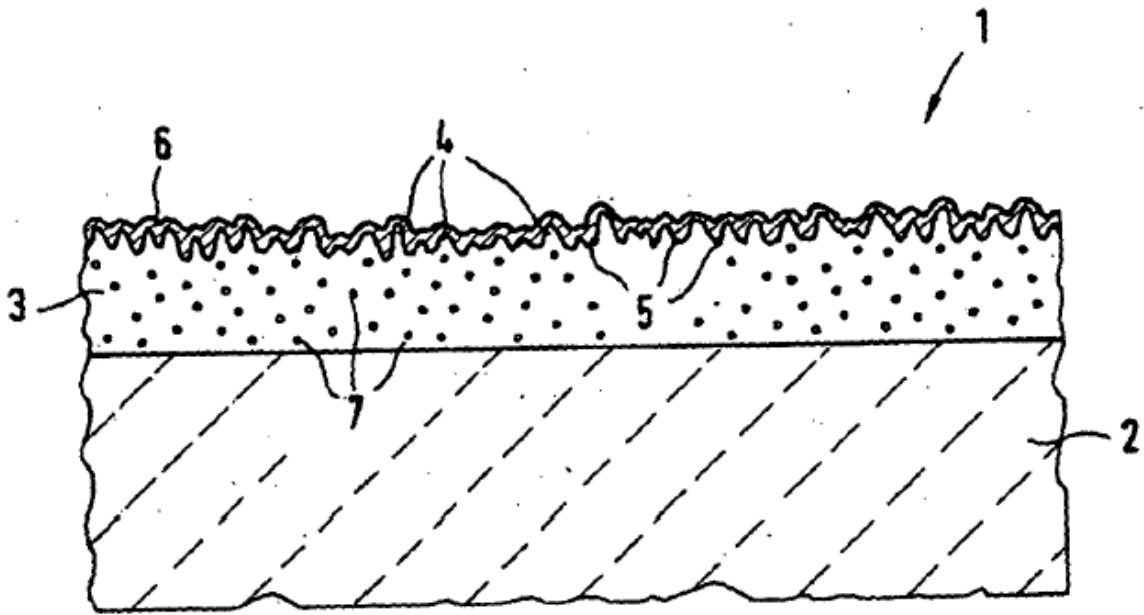


FIG. 2