(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 360 781**

(21) Número de solicitud: 200902211

(51) Int. CI.:
C04B 41/85 (2006.01)
C03C 8/00 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **13.11.2009**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2011**

Fecha de la concesión: **14.05.2012**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **25.05.2012**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **25.05.2012**

(73) Titular/es:
VIDRES S.A.
CARRETERA ONDA KM. 3,4
12540 VILLARREAL, Castellón, ES

(72) Inventor/es:
CABRERA IBAÑEZ, MARIA JOSE;
SOLSONA MONZONIS, DANIEL;
MONTINS NEBOT, VICTOR y
MARTI SIDRO, VICTOR

(74) Agente/Representante:
Soler Lerma, Santiago

(54) Título: **COMPOSICIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES PARA EL RECUBRIMIENTO DE CUERPOS CERÁMICOS Y LOS ARTÍCULOS ASÍ OBTENIDOS.**

(57) Resumen:
La presente invención se refiere a una composición base de óxidos y a los productos derivados de dicha composición, caracterizada porque tras su aplicación sobre un sustrato cerámico y posterior cocción del mismo, se obtiene sobre la superficie de la pieza formaciones cristalinas de Russellite(Wolframato de Bismuto), que confieren a la pieza cerámica un aspecto rico en matices cromáticos, irisado, metálico y lustre dependiendo de la cantidad y tamaño de cristales presentes.

ES 2 360 781 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Composición y procedimiento para la obtención de materiales para el recubrimiento de cuerpos cerámicos y los artículos así obtenidos.

Composición y procedimiento para la obtención de estructuras cristalinas de Russellite (Wolframato de Bismuto) sobre piezas cerámicas.

La presente invención se refiere a una composición base de óxidos y a los productos derivados de dicha composición, caracterizada porque tras su aplicación sobre un sustrato cerámico y posterior cocción del mismo, se obtiene sobre la superficie de la pieza formaciones cristalinas de Russellite, que confieren a la pieza cerámica un aspecto rico en matices cromáticos, irisado, metálico y lustre dependiendo de la cantidad y tamaño de cristales presentes.

La presente invención se encuadra dentro del sector de la industria cerámica, en particular materiales para recubrir pavimentos y revestimientos cerámicos obtenidos por monococción o doble cocción, cerámica estructural, tejas, sanitarios y cerámica artística.

Antecedentes del estado de la técnica

En la industria cerámica, el recubrimiento superficial de los soportes cerámicos confiere a las piezas la decoración o características técnicas que permiten una diferenciación y diversificación de los productos y poder dotarlos de gran valor añadido. Estos recubrimientos superficiales son composiciones que contienen materiales vítreos obtenidos a partir de la fusión de sustancias inorgánicas (fritas) y/o materias primas que tras someterse a los procesos de cocción propios de la industria cerámica dan lugar a una matriz vítrea en la que pueden quedar dispersas diferentes fases cristalinas.

La cristalización consiste en la formación de estructuras cristalinas en el seno de un vidriado. Para que se produzca la cristalización, determinada por el número de centros de cristalización formados y por la velocidad de crecimiento de los cristales, los factores a tener en cuenta son: las condiciones de enfriamiento, viscosidad del fundido, tensión superficial y composición química del vidriado o esmalte.

Es conocido que ciclos de enfriamiento largos y por tanto, velocidades de enfriamiento bajas favorecen la obtención de vidriados cristalizados, que viscosidades y tensiones superficiales bajas favorecen la capacidad de cristalización, la composición química del vidriado influye lógicamente en dicha capacidad, dado que existen óxidos que favorecen o inhiben la aparición de estructuras cristalinas, (entre los óxidos que favorecen la aparición de estructuras cristalinas podemos citar el circonio, titanio, cinc, wolframio, molibdeno, etc) y que para la formación de fases cristalinas dentro de un vidriado que den lugar a cristales lo más grandes posibles, la masa fundida del vidriado ha de ser lo más fluida posible, para que los componentes necesarios para la formación del retículo cristalino tengan suficiente movilidad y poca resistencia al crecimiento rápido de los cristales. Esto se facilita con elevados contenidos de fundentes poderosos como plomo, litio, sodio y potasio, siendo el plomo el más utilizado antiguamente y que hoy en día se ha dejado de utilizar debido a su toxicidad. Por otra parte para temperaturas de cocción elevadas, el óxido de cinc y el óxido de titanio, clasificados como formadores de cristales también actúan como fundentes.

Actualmente, en la industria cerámica son conocidos y habitualmente utilizados recubrimientos que contienen fases cristalinas. Como ejemplos podemos citar las cristalizaciones de willemita, celsiana, anortita, cordierita, mullita, piroxeno, circón, ghanita, titanita, etc. Algunas de estas fases cristalinas son las responsables del aspecto mate, brillante o blanco de los recubrimientos cerámicos, en particular en recubrimientos de baldosas cerámicas, mientras que otras se utilizan para incrementar o mejorar propiedades mecánicas y químicas de los mismos.

Numerosas patentes y artículos hacen referencia a la obtención y estudio de estas fases cristalinas sobre piezas cerámicas. A modo de ejemplo:

- F. **Lucas**, A. **Belda**, F. J. **Torres**, J. **Alarcó**n. “Estudio y caracterización de vidriados vitrocerámicos basados en piroxeno”. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 (5) 849-854 (2004).

- J. Ma. **Rincón**. “Principies of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses”. *Poym.-Plast. Technol. Eng.*, 31 (3-4) 309-357 (1992).

- I. **Vicente-Mingarro**, P. **Callejas**, J. Ma. **Rincón**. “Materiales Vitrocerámicos: El proceso Vitrocerámico”. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 32 (3) 157-167 (1993).

- H. S. **Kim**, R. D. **Rawling**, P.S. **Rogers**. “Sintering and Crystallization Phenomena in Silceram Glass”, *J. Mater. Sci.*, 23, 2622-2630 (1988).

- J. Ma. **Rincón**, M. **Romero**, J. **Marco**, V. **Caballer**. “Some aspects of crystallization microestructure on new glass-ceramic glazes”. *Mat. Res. Bull.*, 33 (8) 1159-1164 (1998).

- G. **Baldi**, E. **Generalli**, C. **Leonelli**, T. **Manfredini**, G. C. **Pellacani**, C. **Siligardi**. "Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application", *J. Mater, Sci*., 30, 3251-3255 (1995).

- JP 2008266048 "Method for manufacturing crystallized glass product".

- WO9916727 "Manufacture of ceramic tiles from industrial waste".

- US6348425 "Crystallizing glaze system".

El objetivo de esta invención es la obtención de una nueva formación cristalina desconocida hasta la actualidad en la industria de recubrimientos de soportes cerámicos, mediante composiciones que comprenden una mezcla de óxidos esenciales que son óxido de wolframio (también denominado óxido de tungsteno) y óxido de bismuto, junto con otros óxidos opcionales así como el procedimiento para su obtención.

Aunque existe un extenso número de patentes sobre la utilización de bismuto en vidriados, fritas y esmaltes, (como ejemplos podemos hacer referencia a las patentes US6207285, US4892847, EP370683, EP0598199, US6255239, US6936556, EP1331207, ES2212409), la finalidad de estas patentes es conseguir productos para decorar o revestir vidrios, sobretodo vidrios de automóvil y dotar a los productos de alta durabilidad, resistencia a la corrosión o buena resistencia química. Sin embargo, ninguna de estas patentes incluye el óxido de wolframio como óxido esencial en las composiciones de los productos ni pretende la obtención de esta nueva fase cristalina (Russellite) en recubrimientos de soportes cerámicos.

En la patente EP1970357 (Materials for coating ceramic bodies, preparation and use thereof and ceramic bodies comprising them), se muestra perfectamente el estado de la técnica y hace referencia a una serie de materiales de recubrimiento de cuerpos cerámicos que comprenden una mezcla de óxidos de los grupos IB, VIB y VII de la tabla periódica y en particular óxido de wolframio, óxido de cobalto y óxido de cobre, en porcentajes en peso del 20 al 70% para el óxido de wolframio, del 2 al 30% para el óxido de cobalto y del 5 al 30% para el óxido de cobre y otros óxidos en porcentajes entre 0 y 20%.

Tras la aplicación de los materiales sobre cuerpos cerámicos y posterior cocción, se obtienen específicamente cristales de Wolframato de Cobalto ($CoWO_4$) pertenecientes a la fase cristalina Krasnoselskite (ICSD 15851) pudiendo presentar también la superficie cristales de óxido de cobre en la matriz alrededor de la fase cristalina principal.

Sin embargo, en esta patente no se incluye el óxido de bismuto en la composición de los materiales ni se hace referencia en ningún momento a la obtención de fases cristalinas de Wolframato de bismuto (Russellite).

En la patente US3480566 (Low Melting glass and Compositions containing the same), se presenta una composición metalizante utilizada en la fabricación de circuitos eléctricos en la que es necesaria la adición de polvo metales nobles y un vehículo líquido a un vidrio del sistema PbO-Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2 a diferencia de la presente invención en la que no es esencial la utilización de metales nobles ni de óxido de plomo en las composiciones.

El campo de aplicación de la patente US3480566 es el de la fabricación de circuitos eléctricos, las temperaturas de cocción así como las técnicas de aplicación difieren de la invención que nos ocupa, y en ningún punto de la patente US3480566 se hace referencia ni se pretende la obtención de cristales de Wolframato de Bismuto (Russellite).

En la patente US2663658 (Ornamental Crystalline glaze) se describe un vidriado ornamental o decorativo que contiene cristales lo suficientemente grandes para ser visibles.

En particular, cristales de uno o más óxidos del tercer, cuarto o quinto grupo de la tabla periódica. El vidriado cristalino decorativo u ornamental se forma por sobresaturación con un óxido o alguno de los óxidos de los siguientes elementos: V, Ge, W, Ti, Zr, Ce, Cr, Se, Al, Te, en una matriz de vidrio-formadores del grupo PbO, $NaO0$, $K2O$, MgO, CaO, BaO, $B2O3$, ZnO, SrO y $Bi2O3$, excepto el óxido de silicio. Según esta patente el óxido de silicio presenta efecto inhibidor para la formación de estos cristales.

En el caso concreto de los vidriados de wolframio (tungsteno) se hace referencia a una composición en la cual la proporción entre el óxido de wolframio y de los óxidos formadores del vidrio es superior a 1:1 e inferior a 19:1.

Como ejemplo se cita una composición formada por 48.5 a 65.8% de óxido de plomo y entre 51.5 a 34.2% de óxido de wolframio que tras cocción da lugar a la obtención de un vidriado mate cristalino.

La adición de óxidos colorantes a esta composición da lugar a diferentes coloraciones de los cristales.

Estas composiciones se aplican sobre cuerpos cerámicos pero en ningún momento se hace referencia a la obtención de cristales de Russellite y por otra parte el intervalo de porcentajes en peso de las composiciones de la patente US2663658 difiere del intervalo de trabajo de la composición que se presenta en esta invención.

En la patente US3607320 (Phototropic glass-ceramic articles containing bismuth doped calcium tungstate crystals) se muestra un vidrio cerámico fototrópico consistente en una matriz vítrea con un 10 a 90% en peso de cristales de wolframato de calcio como agente fototrópico.

Dichos cristales están dopados con bismuto y la matriz vítrea contiene como elementos formadores óxido de boro y óxido de silicio.

A lo largo de la patente se muestra que la fase cristalina presente en este vidrio cerámico es el Wolframato de Calcio (Scheelite) y no la fase cristalina Russellite como se describe en la presente invención.

Por otra parte el óxido de bismuto está presente en las composiciones en muy bajos porcentajes en comparación con la invención que nos ocupa.

Por otra parte, en cuanto al aspecto irisado, metálico, lustre y con gran riqueza cromática que esta nueva formación cristalina produce sobre la pieza cerámica, aunque desde antaño los esmaltes metálicos se han utilizado para la decoración y obtención de reflejos e iridiscencias metálicas sobre azulejos, muchas son las limitaciones y desventajas que presentaban las composiciones y metodologías de obtención existentes.

Entre los diferentes mecanismos para la obtención de este tipo de efectos son ampliamente conocidos los vidriados de plomo con adición de metales pesados (ej: GB-369534), con altos contenidos en plomo y óxidos tales como níquel, manganeso y cobre, con sus limitaciones por problemas de toxicidad, así como la utilización de metales nobles junto con sustancias orgánicas (US-3313632, US-6077570, entre otras) con los inconvenientes de toxicidad, costes elevados, bajas características técnicas de las piezas obtenidas, necesidad de cocciones a menor temperatura de las piezas (técnica conocida como "tercer fuego"), etc.

Estas limitaciones se argumentan ampliamente en las patentes ES2310139 (Esmalte metálico con brillo metálico, procedimiento de obtención y aplicación), ES2161193 y EP1306355 del propio solicitante y ES2246166 entre otras.

A su vez en la patente ES2310139 se menciona la obtención de acabados metálicos mediante tecnología de deposición en fase vapor (por ej. según la patente EP1498402 A1) y se hace referencia a sus limitaciones.

En los últimos años, han aparecido en el sector cerámico una serie de formulaciones y metodologías de obtención alternativas a las mencionadas con anterioridad, todas ellas con el objetivo de eliminar las limitaciones existentes hasta el momento. Entre estas cabe citar:

- ES2161193 y EP1306355 del propio solicitante en las que se presenta una composición y procedimiento para la obtención de efectos metálicos en baldosas cerámicas y sus aplicaciones. La composición presentada comprende una mezcla de óxidos esenciales como SiO2, Al2O3, Fe2O3 y P205, junto con otros óxidos opcionales. Aunque el solicitante no está encontrando problemas para la utilización y aplicación industrial de las composiciones presentadas en dicha patente, encuentra limitaciones en cuanto a la posibilidad de coloración de los productos obtenidos debido al elevado contenido en Fe2O3 presente en dichas formulaciones, siendo el objetivo de la invención que nos ocupa, la apertura de una nueva línea de trabajo a partir de formulaciones diferentes que eviten dicha limitación.

- ES2301364 (Formulación para producir efectos metálicos) caracterizada porque comprende un primer óxido seleccionado entre Al2O3, P2O5, SiO2, PbO y combinaciones de los mismos y Fe2O3 introducido como magnetita en la composición. Aunque en dicha patente se cita la ventaja de la introducción del Fe2O3 como magnetita para minimizar la contaminación medio-ambiental de los residuos generados en los procesos de aplicación de las formulaciones, debido al mayor tamaño de partícula del material utilizado así como su mayor densidad, no se hace alusión a la problemática de la utilización del PbO en sus formulaciones, ampliamente limitado por problemas de toxicidad. Hay que indicar que la composición propuesta en esta patente también da lugar a coloraciones limitadas en los productos obtenidos.

- ES2246166 (composición base de óxidos para obtención de pigmentos calcinados, procedimiento de síntesis de los pigmentos y uso) en la que se presenta una composición base de óxidos, caracterizada porque comprende al menos P205 en una cantidad comprendida entre 40-70% en peso, Fe203 en una cantidad comprendida entre 10-50% en peso y EP2000443 A1 (Metallic glaze composition) en la que se presenta la misma composición anterior ampliando sus componentes esenciales con la introducción de Li2O entre 0-30% en peso. En estas patentes se propone la realización de un pigmento calcinado que posteriormente se adiciona o mezcla para dar lugar a una barbotina de esmalte. Nuevamente nos encontramos ante formulaciones de P2O5 y Fe2O3 como elementos esenciales y aunque en estas patentes se menciona como ventajas que al realizar el pigmento calcinado no se presenta la problemática del empleo de óxido de hierro de color rojo fuerte y por tanto sus problemas de limpieza y contaminación sobre otros productos cerámicos por la fuerte pigmentación del óxido de hierro, no se menciona que los restos de la barbotina de esmalte realizada con dichos pigmentos pueden contaminar otros productos cerámicos, molinos de preparación de barbotina y líneas de esmaltado, que tras cocción de las piezas en los hornos cerámicos van a dar contaminación de puntos metalizados. Por otra parte nuevamente nos encontramos ante las mismas limitaciones en cuanto a la coloración de los productos o baldosas obtenidas mediante estas formulaciones.

- ES2310139 A1 (Esmalte cerámico con brillo metálico, procedimiento de obtención y aplicación) se propone una formulación basada en el uso de partículas de tamaño micro/nanométrico de distintos metales, óxidos metálicos y aleaciones, mezclados homogéneamente con fritas cerámicas, polvo de carbón y otros aditivos. En esta patente se hace mención a la obtención de diferentes esmaltes con brillo metálico con diferentes tonalidades cromáticas. Para la realización de la invención de esta patente es necesario la generación de una atmósfera reductora local y transitoria dentro del horno durante el proceso de cocción de la baldosa cerámica, conseguida según la patente mediante adición de p.e. polvo de carbón. Por otra parte la creación de una atmósfera reductora dentro del horno durante la cocción industrial de las baldosas cerámicas (cocciones oxidantes) presenta limitaciones en cuanto a estabilidad de tonos obtenidos.

Como puede verse, efectivamente, es conocida la utilización de mezclas de diferentes óxidos para la obtención de esmaltes que den lugar, tras cocción, a la obtención de reflejos e iridiscencias metálicas sobre piezas cerámicas, pero en ninguna de estas patentes se hace referencia ni se pretende la obtención de aspecto metálico sobre piezas cerámicas a partir de óxido de bismuto y óxido de wolframio ni se obtiene la fase cristalina que nos ocupa en la presente invención.

A la vista de todas estas dificultades, el objetivo de la presente invención es presentar una nueva composición así como un procedimiento para la obtención de artículos decorados con unas características excepcionales y además con unas ventajas que superan el estado de la técnica anteriormente mencionado como son:

- no presenta ninguna limitación por problemas de toxicidad como sucedía con los vidriados de plomo con adición de metales tales como níquel, manganeso y cobre.

- No se utilizan metales nobles diluidos en sustancias orgánicas, lo cual reduce los costes de estos productos y su impacto medioambiental.

- No se presenta la necesidad de cocciones específicas ni cocciones a menor temperatura (técnica conocida como “tercer fuego”).

- La presente invención no necesita de ningún tipo de modificación ni en los sistemas de producción, ni de aplicación, ni de cocción habitualmente utilizados por la industria de recubrimientos de cuerpos cerámicos con los costes extra que esto conlleva.

- La presente invención, no presenta las limitaciones en cuanto a coloración de los productos obtenidos que presentaban las patentes citadas anteriormente, con elevados contenidos en óxido de hierro o pigmentos y las posibilidades cromáticas de las piezas obtenidas son ilimitadas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a la obtención de una nueva formación cristalina desconocida hasta la actualidad en la industria de recubrimientos de soportes cerámicos, las composiciones para la obtención de dicha fase cristalina, el procedimiento de obtención de la nueva fase cristalina y a los productos cerámicos obtenidos.

Más específicamente, la presente invención se refiere a las composiciones que comprenden una mezcla de óxidos los cuales, tras aplicación sobre soportes cerámicos y posterior cocción, dan lugar a la obtención de dicha fase cristalina, proporcionando un aspecto rico en matices cromáticos, irisado, metálico y lustre dependiendo de la cantidad y tamaño de cristales presentes.

Es objetivo de la presente invención, dotar a dicha composición de la estabilidad y reproducibilidad necesarias para su utilización en la decoración de soportes cerámicos obtenidos en ciclos habituales de cocción del sector cerámico.

La composición es aplicable en general como recubrimiento de cualquier soporte cerámico, y en particular como material para recubrir y decorar baldosas cerámicas de pavimento y revestimiento obtenidas por monococción o doble cocción, cerámica estructural, tejas, sanitarios y cerámica artística.

La fase cristalina obtenida con la composición objeto de la presente invención es el Wolframato de Bismuto conocido como Russellite, de formula química Bi2WO6.

Como información general de esta fase cristalina haremos referencia a las publicaciones:

- **Russellite**, Mineral Data Publishing, versión 1.

- **Palache**, C., H. **Berman** and C. **Frondel** (1944) *Dana’s system of mineralogy*, (7th edition), v. I, 604-605.

- **Hodge**, L.C. (1970) Russellite: a second occurrence. *Mineral. Mag*., 37, 705-707.

- **Knight**, K.S. (1992) The crystal structure of russellite; a re-determination using neutrón powder diffraction of synthetic Bi2WO6. *Mineral. Mag*., 56, 399-409.

La composición objeto de la invención comprende una mezcla de óxidos. De estos óxidos, dos son los que consideramos como "básicos o sustanciales" para la obtención del producto, y el resto se pueden considerar como "excipiente" o "no sustanciales" para la obtención del mismo, dado que aunque aportan al producto otras características, no son esenciales para la obtención de la fase cristalina deseada.

Los óxidos "básicos o sustanciales" son el óxido de wolframio (también denominado óxido de tungsteno) y óxido de bismuto.

En cuanto al resto de óxidos opcionales presentes en la composición, serán elegidos de entre los habitualmente utilizados en la industria de recubrimientos de soportes cerámicos cuya función será dotar a la composición de la fundencia y i fluidez necesaria, favorecer la aparición de la estructura cristalina, el crecimiento de los cristales, modificar la viscosidad y la tensión superficial del fundido, formación de vidrio, etc.

Entre estos óxidos, y a modo de ejemplo no limitante, podemos citar: óxido de silicio, óxido de boro, óxido de plomo, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de litio, óxido de cinc, óxido de bario, óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de cerio, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de fósforo, etc.

Por otra parte, las composiciones objeto de la invención pueden contener todo tipo de óxidos cromóforos, cuya finalidad será poder modificar y enriquecer la coloración del producto final obtenido.

Como ejemplo de estos óxidos citaremos, sin que ello indique ninguna limitación, el óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de hierro, óxido de vanadio, etc.

Preferiblemente, de acuerdo con la invención, el intervalo de composición de la mezcla de óxidos sustanciales que componen químicamente el producto, expresados en porcentajes respecto al total del peso del material, son:

Óxido de Bismuto	27-97%
Óxido de Wolframio	3-30%

En cuanto al resto de óxido, en el caso de que se presenten en la composición estarán preferiblemente en un intervalo entre el 0 al 70%.

De forma preferente, los materiales de acuerdo a la presente invención presentan la siguiente composición:

Óxido de Bismuto	35-75%
Óxido de Wolframio	5-20%
Otros óxidos	0-60%

La mezcla de óxidos que forman la composición química pueden proceder de distintas materias primas, en cada caso se ajustará el porcentaje de los constituyentes de la formula, de modo que se obtengan los porcentajes de óxidos deseados.

Así por ejemplo el óxido de bismuto se puede introducir como óxido, como nitrato, carbonato, aluminato de bismuto, el óxido de wolframio como óxido, como wolframato de calcio, como wolframio metal, etc.

Los materiales de partida o materias primas que forman la composición química, se mezclarán y/o se molturarán y/o sufrirán un proceso de fusión o fritado hasta obtener un producto homogéneo y un tamaño de partícula adecuado según la metodología o técnica de aplicación que se seleccione.

El tamaño de partícula de los materiales objeto de la invención vendrá determinado por la forma en la que se presenten, así como por la técnica de aplicación que se dé al producto.

Los materiales objeto de la invención se pueden presentar en diferentes formas, todas ellas destinadas a recubrir cuerpos cerámicos y ampliamente utilizadas en la industria cerámica, como por ejemplo: en forma de polvo, en forma de suspensión en medio orgánico o inorgánico (esmaltes, tintas serigráficas), en forma de frita, granulado, peletizado, sinterizado, atomizado, y en cualquier otra forma.

En el caso de que la composición de la invención adopte la forma de frita, la mezcla de los materiales de partida se realiza mediante fusión de los mismos a altas temperaturas y posteriormente enfriamiento.

Seguidamente, los gránulos de frita obtenidos, se molturan mediante las técnicas adecuadas y conocidas en el sector cerámico hasta alcanzar los tamaños de partícula deseados, esta molturación puede realizarse tanto vía seca (dando lugar a granillas, pelets, etc), como vía húmeda junto con los vehículos y aditivos apropiados dando lugar a una suspensión o esmalte que se aplicará sobre el soporte cerámico mediante cualquiera de las técnicas utilizadas en el sector cerámico, y finalmente se procederá a su cocción.

En el caso de las granillas y pelets obtenidos, se aplicarán directamente sobre el soporte cerámico en forma de gránulos, y seguidamente se someterá al conjunto al ciclo térmico o cocción.

La composición objeto de la invención también se puede realizar a temperatura ambiente, sin necesidad de fritado, o introduciendo parte de los componentes de la composición en forma de frita.

En este caso se obtendrán suspensiones o esmaltes mediante mezcla, homogeneización y molturación de los materiales de partida en un medio suspensionante, y se aplicarán sobre el soporte cerámico mediante cualquiera de las técnicas citadas anteriormente y finalmente se procederá a su cocción.

En el caso de las suspensiones o esmaltes, el vehículo o medio dispersante suele ser agua, y los aditivos son los habitualmente utilizados para garantizar una buena aplicación del mismo, suspensionantes, plastificantes, colas, caolín, bentonita, etc.

Las suspensiones o esmaltes se pueden atomizar, dando lugar a gránulos de atomizado que posteriormente se aplicarán sobre soportes cerámicos antes, durante o después de la etapa de prensado del cuerpo cerámico.

Tras su aplicación se procederá a la cocción del cuerpo o soporte cerámico.

A su vez, las suspensiones o esmaltes se pueden secar, micronizar y mezclar con los vehículos apropiados para dar lugar a tintas serigráficas.

En este caso los vehículos o medio de dispersión suelen ser vehículos orgánicos, para poder otorgar a las tintas serigráficas propiedades de densidad, viscosidad, mojabilidad, secado, etc adecuadas.

Estas tintas serigráficas se aplicarán sobre los soportes cerámicos mediante pantallas planas, máquinas rotativas, flexografía, huecograbado o inyección, y posteriormente se someterá el conjunto a la etapa de cocción.

Se concluye pues que los métodos de aplicación del producto de la invención sobre los cuerpos cerámicos serán los normalmente utilizados en la industria de recubrimientos cerámicos, que a modo de ejemplo y no limitativos, pueden ser:

Esmaltado a discos, campana, aerógrafo, pulverización, inmersión, aplicaciones serigráficas mediante pantallas planas, máquinas rotativas, de inyección, aplicaciones en seco antes, durante o después de la etapa de prensado.

La etapa de cocción dependerá del cuerpo cerámico a recubrir, no siendo necesario realizar ningún ajuste específico ni en las temperaturas ni en los tiempos de cocción en los ciclos habitualmente utilizados.

Tras la etapa de cocción se obtendrá un recubrimiento en el que aparecen cristales de Russellite, proporcionando a la pieza cerámica un aspecto rico en matices cromáticos, irisado, metálico y lustre, dependiendo de la cantidad y tamaño de cristales presentes.

Los materiales de la presente invención también se pueden aplicar en una o varias capas, combinando diferentes composiciones o coloraciones o superponiendo diferentes aplicaciones en la misma pieza cerámica, dando lugar a variaciones en el aspecto, coloración y textura de la pieza, y posibilitando gran variedad y diversidad de resultados estéticos.

A su vez, estos materiales se pueden aplicar y combinar con otros materiales destinados a recubrir cuerpos cerámicos, engobes, esmaltes, granulados y/o otras serigrafías de uso habitual en la industria.

Descripción de un modo de realización de la invención

Con el fin de una mayor comprensión de la presente invención se expone, como Ejemplo nº 1, un modo de realización de la misma, incluyéndose otros ejemplos otros ejemplos de realización, si bien se advierte que no deben considerarse como una limitación o restricción del alcance de la misma.

Ejemplo Nº 1

Se mezclaron óxido de bismuto, arcilla, óxido de wolframio y cola CMC.

La mezcla se introdujo en un molino de bolas con la suficiente cantidad de agua para obtener una suspensión de densidad superior a 2200 gramos/litro y tiempo suficiente para obtener un residuo inferior al 3% en tamiz de 45 micras.

Las materias primas que componían la mezcla se introdujeron en las proporciones indicadas (porcentaje en peso con respecto a la mezcla total):

Óxido de Bismuto 86.96%

Arcilla 4.35%

Óxido de Wolframio 8.69%

Se aplicaron 50 gramos del esmalte resultante, mediante la técnica de aplicación a campana, sobre una baldosa cerámica de gres porcelánico de 33x33 cm.

Se dejó secar la baldosa y una vez seca se sometió a un ciclo de cocción en horno industrial a 1200ºC durante 65 minutos.

La pieza cerámica resultante presentaba un recubrimiento tornasolado e irisado.

Sobre dicho recubrimiento se realizó una identificación de las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos-X, utilizando un equipo Bruker D8-Discover. La interpretación del difractograma indica la presencia de una fase cristalina muy orientada concluyéndose que se trata de Russellite, syn de composición y-Bi2WO6 con ficha ICDD (Internacional Center for Diffraction Data) 39-0256.

Ejemplo Nº 2

Se mezclaron con agua las siguientes materias primas en el porcentaje en peso que se indica sobre el peso total de las mismas:

Óxido de Bismuto 86.96%

Arcilla 4.34%

Óxido de Wolframio 6.09%

Óxido de cobalto 2.61%

La suspensión acuosa obtenida se homogeneizó por molturación hasta obtener un residuo sobre tamiz de 45 micras inferior al 0.5%. Posteriormente se secó la mezcla a 115ºC en estufa de laboratorio.

Una vez seca se micronizó.

Se pesaron 100 gramos de micronizado y se adicionaron 35 gramos de vehículo serigráfico mezcla de polímeros sintéticos.

Tras homogeneizar la mezcla, se aplicó sobre una baldosa cerámica de porosa pasta blanca con la ayuda de una pantalla plana de serigrafía de 21 hilos.

Se dejó secar la baldosa serigrafiada y se sometió a un ciclo de cocción en horno industrial a 1135ºC durante 50 minutos.

La pieza cerámica resultante presentaba un recubrimiento metalizado e irisado en tonalidades azules y verdosas.

La identificación de las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos-X indicó la presencia de Russellite como fase cristalina responsable del efecto obtenido.

Ejemplo Nº 3

Se mezclaron las siguientes materias primas, en el porcentaje en peso que se indica sobre el peso total de las mismas:

Óxido de Bismuto	63.7%
Óxido de Wolframio	9.1%
Cuarzo	12.4%
Alúmina	10.8%
Feldespato potásico	4.0%

Esta mezcla se introdujo en un horno de fusión y se mantuvo durante 45 minutos a 1400ºC.

Posteriormente se enfrió el fundido resultante (frita) en agua y se secó por un método convencional, por ejemplo en una estufa de laboratorio a 100-120ºC, o mediante una lámpara de secado.

La mezcla seca se granillo y se realizó una selección granulométrica con la ayuda de una batería de tamices.

Los gránulos o granilla obtenida se aplicaron sobre una pieza de gres porcelánico, utilizando como agente adherente cola de granillas.

Posteriormente se secó la baldosa y se sometió a un ciclo de cocción en horno industrial a 1200ºC durante 80 minutos.

La pieza cerámica resultante presentaba un recubrimiento lustrado e irisado.

La identificación de las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos-X, indicó nuevamente la presencia de Russellite como fase cristalina responsable del efecto obtenido.

Ejemplo Nº 4

Se mezclaron las siguientes materias primas, en el porcentaje en peso que se indica sobre el peso total de las mismas:

Subnitrato de Bismuto	43.3%
Subcarbonato de Bismuto	48.0%
Cuarzo	3.9%
Alúmina	3.5%
Feldespato potásico	1.3%

Esta mezcla se introdujo en un horno de fusión y se mantuvo durante 45 minutos a 1000ºC.

Posteriormente se enfrió el fundido resultante (frita) en agua y se secó por un método convencional, por ejemplo en una estufa de laboratorio a 100-120ºC, o mediante una lámpara de secado.

Una vez seca, esta frita se mezcló con otras materias primas, en el porcentaje que se indica a continuación sobre el peso total de la mezcla:

Frita	70%
Óxido de Wolframio	10%
Cuarzo	1.2%
Alúmina	0.8%

Nefelina	2.1%
Óxido de hierro	5.6%
Silicato de Circonio	2.3%
Arcilla	8%

La mezcla se introdujo en un molino de bolas, con la suficiente cantidad de agua para obtener una suspensión de densidad superior a 2200 gramos/litro, y tiempo suficiente para obtener un residuo inferior al 1.5% en tamiz de 45 micras.

Posteriormente la mezcla se atomizó en un atomizador de laboratorio. Los gránulos de atomizado obtenidos se seleccionaron granulométricamente con la ayuda de una batería de tamices.

Estos gránulos se aplicaron en un soporte de baldosa cerámica de grés porcelánico durante la etapa de prensado, el cual posteriormente se secó y se sometió a un ciclo de cocción en horno industrial a 1200ºC durante 60 minutos.

La baldosa cerámica resultante presentaba un recubrimiento de aspecto metálico e irisado en tonalidad marrón rojiza. La identificación de las fases cristalinas presentes, mediante difracción de rayos-X, indicó la presencia de Russellite como fase cristalina responsable del efecto obtenido.

REIVINDICACIONES

1. Materiales para recubrir cuerpos cerámicos y que aportan a tales cuerpos aspecto decorativo rico en matices cromáticos, metálico, irisado y lustre **caracterizados** porque contienen la fase cristalina Russellite (Wolframato de Bismuto).

2. Materiales para recubrir cuerpos cerámicos y que aportan a tales cuerpos aspecto decorativo rico en matices cromáticos, metálico, irisado y lustre **caracterizados** porque su composición comprende una mezcla de óxido de bismuto y óxido de wolframio como óxidos esenciales o fundamentales en las siguientes proporciones.

Óxido de Bismuto:	27-97%
Óxido de Wolframio:	3-30%.

3. Materiales para recubrir cuerpos cerámicos según reivindicación 2 **caracterizada** porque opcionalmente puede incluir otros óxidos del tipo de los que se utilizan para favorecer la aparición de la estructura cristalina o el crecimiento de los cristales o dotar a la composición de la fundencia y fluidez necesaria o modificar la viscosidad y la tensión superficial o formación de vidrio o modificar las propiedades Teológicas de los materiales o modificar o enriquecer la coloración del producto final obtenido modificándose en ese caso los porcentajes tal y como indica la siguiente tabla;

Óxido de Bismuto:	35-75%
Óxido de Wolframio:	5-20%
Otros óxidos:	0-60%.

4. Materiales para recubrir cuerpos cerámicos según reivindicación 3 donde los otros óxidos en un porcentaje entre 0-60% incluye al menos un óxido del grupo que consiste en óxido de silicio, óxido de boro, óxido de plomo, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de litio, óxido de cinc, óxido de bario, óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de cerio, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de fósforo, el óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de hierro y óxido de vanadio.

5. Materiales para recubrir cualquier cuerpo cerámico según reivindicaciones 2 y 3 **caracterizada** porque su composición comprende esencialmente una mezcla de óxidos en las siguientes proporciones;

Óxido de Bismuto:	40-75%
Óxido de Wolframio:	5-20%
Otros óxidos:	10-60%.

6. Materiales para recubrir cuerpos cerámicos según reivindicación 5 donde los otros óxidos en un porcentaje entre 10-60% incluye al menos un óxido del grupo que consiste en óxido de silicio, óxido de boro, óxido de plomo, óxido de sodio, óxido de potasio, óxido de litio, óxido de cinc, óxido de bario, óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de cerio, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de fósforo, el óxido de manganeso, óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de hierro y óxido de vanadio.

7. Materiales para recubrir cuerpos cerámicos según reivindicaciones 2-6 **caracterizada** porque puede adoptar cualquiera de las formas en que suelen presentarse los compuestos para cubrir superficies especialmente en forma de polvo, suspensión en medio orgánico o inorgánico (esmaltes, tintas serigráficas), frita, granulado, peletizado, sinterizado o atomizado.

8. Materiales obtenidos conforme a cualquiera de las composiciones anteriores **caracterizado** porque se presenta en forma adecuada para aplicarse a cualquier sustrato susceptible de cocción con cualquiera de las técnicas para recubrir superficies especialmente esmaltado a campana, discos, aerógrafo, pulverización, inmersión, aplicaciones serigráficas mediante pantallas planas, máquinas rotativas, de inyección y aplicaciones en seco antes durante o después de la etapa de prensado.

9. Materiales según las reivindicaciones 2-7 **caracterizado** porque la aplicación de los mismos se realiza al menos en una capa combinando diferentes composiciones o coloraciones o combinando distintas aplicaciones en el mismo sustrato a decorar siendo que dicho sustrato puede encontrarse crudo o ya previamente cocido.

10. Procedimiento para obtener cuerpos cerámicos recubiertos **caracterizado** porque comprende el procesado de las composiciones de las reivindicaciones 2-6 junto con otros materiales orgánicos e inorgánicos hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado y/o la forma deseada según reivindicación aplicándose sobre el soporte a decorar y posterior cocción en un horno.

11. Procedimiento para la obtención de cuerpos cerámicos recubiertos según reivindicación 10 **caracterizado** porque la cocción se realiza a una temperatura máxima comprendida entre 1000º-1300º en un intervalo de tiempo entre 0,41 y 24 horas.

12. Uso de los materiales anteriormente reivindicados como recubrimiento para cuerpos cerámicos.

13. Artículo **caracterizado** por venir recubierto total o parcialmente con los materiales anteriormente reivindicados.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 200902211

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 13.11.2009

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***C04B41/85*** (01.01.2006)
C03C8/00 (01.01.2006)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3607320 A (S. SAKKA) 01.04.1968, columna 3, líneas 60-75; columna 4, líneas 15-35.	1-13
A	EP 2014629 A2 (COLOROBBIA ITALIA) 14.01.2009, reivindicaciones 5,8,9.	1-13
A	EP 1970357 A1 (COLOROBBIA ITALIA) 17.09.2008, reivindicaciones 6,10,11.	1-13

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado
☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
21.02.2011	J. García Cernuda Gallardo	1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, C03C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, WPI, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-13	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-13	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 3607320 A (S. SAKKA)	01.04.1968
D02	EP 2014629 A2 (COLOROBBIA ITALIA)	14.01.2009
D03	EP 1970357 A1 (COLOROBBIA ITALIA)	17.09.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a materiales para recubrir objetos cerámicos que aportan un aspecto decorativo con matices cromáticos, metálicos, irisado y lustre que contienen la fase cristalina de Rusellite (wolframato de bismuto) (reiv. 1), o bien una mezcla de óxido de bismuto y óxido de wolframio en las proporciones indicadas en la reiv. 2. También se reivindica el procedimiento de obtención de los objetos cerámicos (reiv. 10), su uso (reiv. 12) y un artículo total o parcialmente revestido (reiv. 13).
El documento D01 se refiere a artículos cerámicos que contienen cristales de wolframato de calcio dopados con bismuto. La composición de estos cristales es coincidente con la de la solicitud en cuanto a los componentes de wolframio y bismuto, pero el contenido de bismuto es muy inferior y no se menciona el wolframato de bismuto ni la mezcla de óxidos de wolframio y bismuto.
El documento D02 se refiere al revestimiento de estructuras cerámicos y su preparación y uso en estructuras cerámicas. El revestimiento está compuesto por una mezcla de óxidos que incluye óxido de wolframio, pero no de bismuto.
El documento D03 es análogo al D02, incluyendo un revestimiento para artículos cerámicos que incluye una mezcla de óxidos con óxido de wolframio, pero sin óxido de bismuto.
Se considera que la solicitud no está anticipada por los documentos D01, D02 y D03 y por ello cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva, según los artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.