

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 896**

21 Número de solicitud: 202230513

51 Int. Cl.:

C03C 4/12 (2006.01)

C03C 8/14 (2006.01)

C04B 41/81 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

10.06.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.11.2022

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

16.02.2023

Fecha de concesión:

02.10.2023

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.10.2023

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
Calle Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
KERABEN GRUPO SAU (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARÍN CORTÉS, Sonia;
ENRÍQUEZ PÉREZ, Esther;
FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco;
FUERTES DE LA LLAVE, Víctor;
GARCÍA GARCÍA-TUÑÓN, Miguel Ángel y
GUAITA DELGADO, Vicente Luis**

74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **PIEZA CERÁMICA ESMALTADA**

57 Resumen:

Una pieza cerámica esmaltada que comprende:

- a) un soporte cerámico,
- b) una capa final de esmalte cerámico,
- c) una composición luminiscente integrada en una zona, o varias zonas, discretas de la capa final de esmalte, tal que dicha composición luminiscente comprende:
 - cristalizaciones con estructura de feldespato;
 - una fase vítrea; y
 - partículas cristalinas que comprenden uno o más óxidos de lantánido.

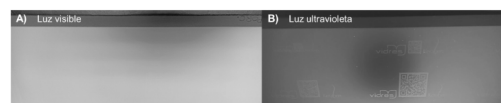


Fig. 5

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 928 896 B2

DESCRIPCIÓN

Pieza cerámica esmaltada

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con la tecnología de marcadores de productos cerámicos, tanto para impedir fraudes y falsificaciones como para fines publicitarios o para la obtención de efectos decorativos.

ANTECEDENTES

En el campo de los materiales cerámicos que tienen utilidad en construcción, entre otras, es importante poder hacer un seguimiento del origen de una pieza cerámica y poder determinar su autenticidad, así como su antigüedad.

Para determinar la autenticidad de un producto y evitar fraudes, se han venido utilizando composiciones luminiscentes, que emiten generalmente luz en la región del espectro visible cuando se iluminan con determinado tipo de luz, por ejemplo, con luz ultravioleta. Incluso al final de la vida útil del producto, por ejemplo, años después de haber sido construido un edificio y en el momento de demolerlo, es importante poder identificar, por ejemplo, el año de fabricación y/o el fabricante y/o la planta del fabricante del material cerámico utilizado en la construcción del edificio.

En la mayoría de los materiales cerámicos para construcción es necesario un tratamiento térmico que lleva asociada la formación de fase líquida reactiva a alta temperatura, que degrada la respuesta de una composición luminiscente y dificulta su integración en el material cerámico. Ante dicha dificultad, los procedimientos de obtención de materiales cerámicos para construcción no incorporan composiciones luminiscentes.

Se conoce desde hace algún tiempo el uso de compuestos o pigmentos luminiscentes para la comprobación de la autenticidad de un documento de valor, por ejemplo, se divulga en DE 198 04 032 un documento impreso en papel con al menos un elemento de autenticidad en forma de sustancia luminiscente sobre la base de una rejilla, dopada con al menos un metal del grupo de tierras raras, que absorbe esencialmente en el visible. Como elemento de tierras raras se utiliza holmio.

El documento US2013193346 (A1) divulga un método de identificar un objeto, en el que el objeto comprende un elemento de seguridad que contiene uno o más pigmentos luminiscentes inorgánicos, el método comprende generar un espectro de emisión de un pigmento luminiscente inorgánico; y comparar el espectro obtenido con el espectro predeterminado para el pigmento luminiscente inorgánico.

Este documento divulga un pigmento, $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8:\text{Eu},\text{Pr}$, para identificación de materiales, tal que dicho pigmento es un feldespato tipo plagioclasa dopado con una tierra rara.

Además, la finalidad de la invención según este documento es identificar materiales, entre los que se mencionan materiales cerámicos. Se dice que el pigmento luminiscente es introducido en una matriz transparente a la luz UV. A pesar de que las matrices transparentes cerámicas suelen presentar una absorción de UV, el significado de “transparente a la luz UV” en este documento US2013193346 es relativo, puesto que muchas matrices de esmaltes cerámicos, según esto, serían semitransparentes. Sin embargo, no divulga si el material luminiscente está, o no, integrado en la estructura cristalina del pigmento luminiscente, ni cómo obtener ese material cerámico con la composición luminiscente en su estructura.

No se divulga ningún detalle de la obtención del “elemento de seguridad”, únicamente se dice que se puede incluir de forma inmediata en el objeto que se quiere marcar, por ejemplo, se puede mezclar con los materiales de partida, o se puede aplicar por impresión.

Según la presente invención no se genera un pigmento con estructura de feldespato que incluye la tierra rara, sino que se incluye un óxido de lantánido en una matriz que genera cristales de feldespato y la luminiscencia procede del óxido de lantánido no de la composición de feldespato dopada, porque el óxido de lantánido no se incorpora a la red cristalina del feldespato.

EP3685864 divulga una composición luminiscente que comprende albita o anortita y una sustancia dopante. El dopante puede ser un óxido de elemento lantánido, por ejemplo, óxido de europio en una proporción entre 1 y 30%. Según EP3685864 los artículos marcados con la composición luminiscente no son piezas cerámicas, sino que menciona artículos de valor, y entre ellos documentos en soportes de papel como pasaportes. Por lo tanto, no divulga ni sugiere la posibilidad de marcar piezas cerámicas.

US10203282B2 se refiere a un producto de lana mineral que comprende fibras minerales, en particular lana mineral adaptada para su uso como material de construcción. Se utilizan sustancias activas frente a luz UV o IR en las que la coloración solo se puede ver a simple vista en condiciones ambientales cuando se irradia con una fuente de radiación UV o IR.

El porcentaje en peso del componente activo UV o IR, basado en el producto de lana mineral total, o alternativamente el componente de lana mineral (para elementos estructurales compuestos), puede ser inferior al 1,0% en peso.

- 5 El propósito de esta composición es seguir la huella del material de construcción para conocer su procedencia.

Sin embargo, no divulga una pieza cerámica marcada con composiciones luminiscentes y, por lo tanto, no resuelve los problemas concretos que plantean estos materiales cerámicos para incluir en ellos la composición luminiscente y conseguir una luminiscencia
10 suficientemente elevada con una cantidad pequeña de material luminiscente.

El componente activo UV o IR puede distribuirse a través del producto de fibra mineral, por ejemplo, de forma homogénea entre las fibras minerales y se aplica preferiblemente a las fibras minerales antes del curado de cualquier aglutinante del producto de fibra mineral.

- 15 El componente activo según este documento queda distribuido por todo el material que se pretende marcar.

El artículo titulado *Preparation of Eu^{2+} and Dy^{3+} co-activated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -based phosphor and its optical properties*, de Wang, YH; Wang, ZY; Qian, GD, Oct 2004, *Material Letters*, 58 (26), pp.3308-3311 divulga anortita dopada con un lantánido, como disprosio o Eu^{2+} y su uso como material luminiscente. No divulga ni sugiere el uso concreto como material
20 luminiscente para marcaje de materiales cerámicos, ni la obtención de dichos materiales cerámicos marcados.

- 25 El artículo titulado *Persistent luminescence in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er)*, de Guifang Ju, Yihua Hu, Li Chen, Xiaojuan Wang, Zhongfei Mu; Feb 2014, *Journal of Luminescence*, 146, pp.102-108, se refiere a la luminiscencia persistente en $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dopado con europio tras el co-dopaje con iones auxiliares de tierras raras (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} y Er^{3+}). Este artículo divulga anortita dopada con tierras raras y su uso como material luminiscente, pero no divulga piezas cerámicas que incluyan dichos materiales luminiscentes, ni el uso como material luminiscente para marcaje de materiales cerámicos,
30 por lo que tampoco describe cómo obtener dichos materiales cerámicos marcados.

- 35 CN108467727A, también divulga un material que es albita dopada con tierras raras, tales como Sm^{3+} y su uso como material luminiscente. No menciona el uso como material luminiscente para marcaje de materiales cerámicos, pues se refiere particularmente a su uso en LEDs.

CN107578254 (A) divulga Zr divulgado como elemento dopante de una composición luminiscente. No menciona el uso como material luminiscente para marcaje de materiales cerámicos, pues se refiere particularmente a su uso en LEDs.

- 5 CN110105950, también divulga un material que es albita dopada con tierras raras y su uso como material luminiscente. Hace alusión al uso de la albita en la industria del esmalte, aunque no menciona el uso como material luminiscente para marcaje de materiales cerámicos.

- 10 En el estado de la técnica el elemento dopante o elemento causante de la luminiscencia se incorpora en una estructura cristalina que actuará como pigmento luminiscente o bien se incorpora en la etapa de producción de la frita para que posteriormente, se incorpore como dopante en la fase cristalina de feldespatos para formar el pigmento luminiscente.

Según el estado de la técnica siempre se incorpora la tierra rara o elemento causante de la luminiscencia como “dopante” en una estructura cristalina o en una estructura vítrea.

- 15 El objeto que se persigue en el estado de la técnica es poder determinar la presencia del elemento dopante mediante un equipo (un fluorímetro) para poder emplear proporciones muy bajas e indetectables por otros medios.

- 20 A diferencia de lo indicado según el estado de la técnica, según la presente invención, partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido en la composición luminiscente, se integran en el esmalte de la pieza cerámica y dichas partículas que comprenden óxido de lantánido se mantienen (al menos una proporción significativa del mismo) como señal marcadora que da una respuesta de muy alta señal luminiscente y por tanto visible por el ojo humano.

- 25 La estructura cristalina de feldespatos que se obtiene de acuerdo con la presente invención se debe a los cristales generados en la composición luminiscente y en el caso de que las partículas cristalinas de feldespatos incluyeran cationes lantánidos en solución sólida, esto es, incorporen cationes lantánidos como dopante, la señal luminiscente no es relevante y no es visible por el ojo humano.

- 30 En la presente invención se incorpora el óxido lantánido como tal en la mezcla de componentes que produce, tras el tratamiento térmico en la cocción del material cerámico, la composición luminiscente. Dicha composición luminiscente se integra en el esmalte del material cerámico.

Esta mezcla precursora de la composición luminiscente se trata térmicamente y se moltura para luego hacer una tinta. Este tratamiento térmico y la molturación son etapas que no se han realizado hasta ahora en el estado de la técnica.

Una mezcla de frita, caolín y óxido de lantánido es el precursor de la composición luminiscente, se describe más adelante en esta memoria.

La composición luminiscente comprende regiones de cristales con estructura de feldespato y una fase minoritaria sin estructura a largo alcance, esto es, una fase vítrea.

La composición luminiscente integrada en el esmalte solo se tiene una vez que se ha conformado la pieza cerámica en verde y después del tratamiento térmico de la pieza cerámica.

La principal diferencia de la presente invención con el estado de la técnica es que en el estado de la técnica el elemento lantánido o combinaciones de elementos lantánidos están incluidos en la estructura cristalina o vítrea de la composición luminiscente. En consecuencia, la luminiscencia es muy baja y el empleo de alta concentración de dopante no es posible dado que la intensidad disminuye al aumentar la concentración del mismo. Este efecto es dominante si la energía de excitación se transfiere entre muchos cationes de la red en el tiempo necesario para el decaimiento radiativo, tal y como ocurre cuando la concentración de cationes de tierra rara en una matriz cristalina o amorfa aumenta.

En la mayoría de los documentos del estado de la técnica, las propiedades luminiscentes se reportan en términos de unidades arbitrarias, por lo que no son datos que se puedan comparar con otros. Si el número de fotones luminiscentes es muy bajo, solo se detectan por equipos tipo fluorímetro y el ojo humano no es capaz de detectarlos. La determinación de autenticidad de un documento generalmente se realiza por la determinación de la emisión característica de la tierra rara a una longitud de onda específica mediante un equipo óptico. De hecho, esta limitación en los procesos de detección del marcador luminiscente se potencia para evitar la detección de la presencia de dicho marcador y así ocultarlo ante posibles intentos de falsificación.

El problema que resuelve la presente invención es conseguir una señal luminiscente suficientemente alta para su observación por el ojo humano. Para ello, se ha desarrollado un proceso que permite mantener las partículas que comprenden el óxido del lantánido en forma dispersa o aglomeradas en la región de fase vítrea. De esta forma, el óxido de lantánido no forma solución sólida con la fase cristalina de feldespato, ni forma solución sólida con la fase vítrea de la composición luminiscente. Incluso si se incorporase en solución sólida en la fase cristalina del feldespato o en la fase vítrea, lo haría en pequeña

proporción, de modo que la señal de luminiscencia no se vería afectada por esa proporción de óxido de lantánido en solución sólida.

- Una ventaja esencial que se consigue en la presente invención está relacionada con el aumento del rendimiento en luminiscencia respecto al óxido de lantánido puro, al emplear solo un 0,110% en peso de dicho óxido de lantánido en la composición luminiscente, debido a que dicho óxido de lantánido está disperso en la región de la fase vítrea de la composición luminiscente, fuera de las regiones de cristales de feldespatos, en forma de óxido independiente de dicha red cristalina, es decir, no está integrado en ella, o si lo está, es en una proporción tan baja que la disminución de señal luminiscente no es relevante.
- Sin embargo a pesar de toda la actividad investigadora en la tecnología de materiales de construcción cerámicos, no se han resuelto los problemas que éstos plantean a la hora de poder integrar en ellos una marca o elemento identificador, o decorativo, que se revele únicamente bajo ciertas condiciones de iluminación y que sea durable y estable durante años para que pueda servir también, no solo para efectos decorativos, sino también para conocer el tiempo de vida de un material, o de una construcción en la que se ha usado ese material. Y en particular, es necesario conseguir estos objetivos mencionados con una pequeña cantidad de material luminiscente para que los costes productivos asociados a materias primas como los elementos lantánidos no impidan su empleo en materiales de construcción.

20

Descripción de la invención

- La presente invención se refiere a una pieza cerámica esmaltada que comprende una composición luminiscente, tal que la composición es invisible en el espectro visible, o IR, pero visible mediante iluminación con luz UV en el rango visible, o en el rango de infrarrojo cercano, y tal que dicha composición luminiscente comprende un agente dopante que es uno o más óxidos de lantánido.

La presente invención se refiere, más concretamente, a una pieza cerámica esmaltada que comprende:

- a) un soporte cerámico
- b) una capa final de esmalte cerámico,
- c) una composición luminiscente integrada en una zona, o varias zonas, discretas de la capa final de esmalte, tal que dicha composición luminiscente comprende:
 - cristalizaciones con estructura de feldespatos;
 - una fase vítrea; y

- partículas cristalinas que comprenden uno o más óxidos de lantánido.

“Soporte cerámico” y “capa soporte” se usan de manera indistinta con el mismo significado.

- 5 Las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido están presentes, de forma preferente, en la composición, de modo que no forman parte de las cristalizaciones con estructura de feldespato, sino que están dispersas en la fase vítrea principalmente.

El término “dispersas” significa que las partículas cristalinas se encuentran distribuidas en la fase vítrea formando partículas independientes de dicha fase vítrea. Las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido pueden estar en forma de partículas individuales separadas entre sí o formando aglomerados que están separados entre sí para no formar un continuo percolado.

- 15 Las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido pueden comprender otros cationes, como por ejemplo Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , K^{+} y/o Na^{+} .

Las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido están dispuestas en la composición luminiscente fuera de la red cristalina con estructura de feldespato en una proporción de óxido de lantánido, respecto al total de óxido de lantánido dosificado en la etapa a) del procedimiento de obtención, tal, que en exposición a luz UV la composición produce una señal de luminiscencia de una intensidad de al menos 10^6 preferentemente de al menos 10^7 , y más preferentemente de al menos 10^8 , para una superficie de 2 cm^2 , (medido en unidades arbitrarias), en comparación con la medida realizada para el polvo del óxido de lantánido (100% en peso de óxido de lantánido) de partida con tratamiento térmico, que empleando las mismas condiciones experimentales de medida da una señal de luminiscencia de una intensidad de 10^7 . Es decir, la respuesta de las composiciones luminiscentes de la presente invención en términos de intensidad de la señal de luminiscencia (medida en unidades arbitrarias) y respecto al óxido de lantánido empleado es al menos 10^2 veces mayor para unidad porcentual de óxido de lantánido.

Según realizaciones preferentes, estas partículas cristalinas están dispuestas en la composición luminiscente de modo que no forman solución sólida con la fase cristalina de feldespato, ni forman solución sólida con la fase vítrea de la composición luminiscente. Se puede comprobar que no forman ninguna de estas soluciones sólidas por la medida de la luminiscencia como se explica en el párrafo anterior.

Según realizaciones particulares en la pieza cerámica esmaltada, al menos el 80% del óxido de lantánido en forma de partículas cristalinas, presente en la composición, está en la región de la fase vítrea.

La longitud de onda de emisión va a depender del óxido, u óxidos, de lantánido concreto que se utilice.

No es posible obtener una medida directa de la cantidad de óxido de lantánido dispersa en la fase vítrea (en la que se encuentra de forma mayoritaria) o incluida en las cristalizaciones con estructura de feldespato, pero se puede saber de forma indirecta por la señal de luminiscencia que se obtiene.

La composición luminiscente comprende una fase vítrea y al menos dos fases cristalinas, una de las fases cristalinas la componen las cristalizaciones con estructura de feldespato y la segunda la componen las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido. Las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido están dispersas preferentemente en la región de la fase vítrea.

La expresión “sustancia activa” o “partículas activas” se refiere a la sustancia o sustancias responsable de la luminiscencia.

En la presente memoria la expresión “partículas cristalinas basadas en” o “que comprenden” el óxido de lantánido, se emplea para definir las partículas activas o sustancias activas que están presentes en la composición luminiscente y que se distinguen microestructuralmente de las partículas de feldespato y de la fase vítrea. Las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido se han generado a partir de las partículas de óxidos de lantánidos añadidas a la mezcla precursora de la composición luminiscente y durante el tratamiento térmico de la pieza cerámica son susceptibles de incorporar cationes en solución sólida. Dichos cationes son principalmente cationes procedentes de la fase vítrea como por ejemplo Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , K^+ y/o Na^+ . Los autores de la presente invención han constatado que la luminiscencia de dichas partículas cristalinas de óxido de lantánido y otros cationes es más elevada que la correspondiente al óxido de lantánido de partida tratado térmicamente a la misma temperatura. Sorprendentemente según la presente invención para dosificaciones de óxido de lantánido inferiores al 5% en peso, los autores han observado una mayor intensidad en el valor comparativo de luminiscencia de la composición luminiscente. Así mismo, según la presente invención se ha observado que dosificaciones de óxido de lantánido superiores al 5% en peso se produce la formación de

una nueva fase cristalina basada en silicatos que se correlaciona con una reducción del valor comparativo de la señal luminiscente.

Las partículas cristalinas que comprenden el óxido de lantánido pueden formar aglomerados cristalinos. Las partículas cristalinas o estos aglomerados que pueden formar,
5 están dispersos mayoritariamente en la fase vítrea de la composición luminiscente.

En la presente memoria la expresión “óxido de lantánido” se refiere a un compuesto químico que contiene el elemento lantánido en cualquiera de los estados de oxidación descritos en el estado de la técnica, incluido una mezcla de diferentes estados de oxidación. Los elementos lantánidos son llamados “tierras raras” debido a que se
10 encuentran en forma de óxidos.

En la presente memoria la expresión “estructura cristalina de feldespato” y “cristales de feldespato” se usan de forma indistinta con el mismo significado. En todos los casos significa que el componente al que se hace referencia tiene estructura cristalina de feldespato. Aparte de estas regiones cristalinas con estructura de feldespato, la fase vítrea
15 puede comprender cationes en una proporción equivalente a la de la composición química de un feldespato.

La fase vítrea está presente en la composición luminiscente en una proporción en peso igual o inferior al 30 %, y preferentemente igual o inferior al 20%, respecto al peso correspondiente del conjunto de las fases cristalinas en la composición luminiscente, es
20 decir, tras la etapa h) del procedimiento.

La expresión “fase vítrea” se refiere a materiales o compuestos inorgánicos que no exhiben un orden cristalino de largo alcance en su estructura atómica.

El porcentaje en masa de fases cristalinas de la composición luminiscente es igual o superior al 70% en peso, preferentemente igual o superior al 80% en peso o con especial
25 preferencia superior al 85% en peso respecto al peso total de la composición luminiscente.

El término “integrada” significa que forman un conjunto inseparable.

La expresión “zona discreta” significa que la composición luminiscente no está mezclada con el esmalte (como se observa en la figura 4), ni distribuida en toda la capa final de esmalte, sino en una o varias zonas concretas de la capa final de esmalte. Estas zonas
30 discretas no ocupan más del 50% de la superficie de la capa de esmalte, preferentemente una superficie igual o menor del 10%.

De forma preferente, la composición luminiscente está dispuesta en al menos una o más zonas discretas de la capa de esmalte que recubre la pieza cerámica, o capa final de esmalte.

El término “capa final” significa que es la que constituye la superficie externa de la pieza.

- 5 La pieza cerámica comprende al menos una capa soporte y una capa final de esmalte sobre la capa soporte.

Opcionalmente, la pieza cerámica comprende entre la capa soporte y la capa final de esmalte: una capa de engobe cerámico como opacificante del soporte cerámico.

- 10 Opcionalmente, la pieza cerámica comprende además de la capa de engobe, una primera capa de esmalte cerámico entre la capa soporte y la capa de engobe.

La composición luminiscente siempre está en la capa final del esmalte y puede estar sobre el soporte cerámico o sobre una capa de esmalte. En todos los casos se recubre con una capa final de esmalte para que esté integrada en el esmalte de la pieza cerámica.

- 15 La cantidad de óxidos de lantánido en la composición luminiscente está comprendida entre 0,1% y 10% en peso, incluidos ambos límites, respecto al peso total de la composición luminiscente, preferentemente, entre 0,1% y 5% en peso y más preferentemente entre 0,1% y 2% en peso, incluidos ambos límites, respecto al peso total de la composición luminiscente.

- 20 La mezcla precursora de la composición luminiscente de la invención, con la que se obtiene una tinta, se trata térmicamente durante el procedimiento de obtención de la pieza cerámica, pero como las únicas pérdidas que se producen por calcinación, fundamentalmente, son las de la deshidroxilación del caolín, se puede confirmar que la cantidad de óxidos de lantánido en la composición luminiscente y en la tinta se encuentra dentro del mismo intervalo.

- 25 La composición luminiscente, tal como se ha definido anteriormente, se obtiene una vez se ha aplicado la tinta a una pieza cerámica y se ha tratado térmicamente.

El término “tinta”, “tinta digital” o “tinta ink-jet” o “tinta cerámica” se refiere a la tinta que comprende la mezcla precursora de la “composición luminiscente” de la invención. La impresión es una de las formas en las que se puede aplicar la tinta a una pieza cerámica.

- 30 La tinta se prepara con los precursores de la composición luminiscente y que han sido tratados térmicamente y molturados para su incorporación a la mezcla que da lugar a la tinta

Dado que la tinta ya comprende el óxido de lantánido, su señal luminiscente en términos del espectro de emisión es similar en “verde” y en cocido, es decir, cuando ya se ha obtenido la composición luminiscente. La diferencia es que en verde es alterable y en cocido forma parte integrada de la pieza cerámica. Y esta característica es una señal de la preservación de la estructura cristalina de las partículas que comprenden óxido de lantánido. Así mismo, la señal luminiscente se altera en intensidad como consecuencia del tratamiento térmico.

La composición luminiscente, según realizaciones particulares, comprende una fase amorfa o fase vítrea y las siguientes fases cristalinas:

- 10 - una fase cristalina en forma de partículas con estructura de feldespatos, que hemos llamado “cristalizaciones con estructura de feldespatos”; y
- una fase cristalina que comprende uno o más óxidos de los elementos: Er, Gd, Ho, Sm, Ce, Nd, Yb, Tb, Pr, La, Tm y Eu, o combinaciones de los mismos.

Las partículas cristalinas que comprenden los óxidos de lantánidos son las partículas activas luminiscentes de la composición luminiscente.

La composición luminiscente según realizaciones preferentes comprende como sustancia activa luminiscente partículas cristalinas que comprenden óxido de europio.

“Óxido de europio” se refiere a un óxido que tiene europio en cualquiera de sus estados de oxidación.

20 Las cristalizaciones con estructura de feldespatos se caracterizan por presentar una morfología dual con partículas de tamaño en el rango de micrómetros y partículas de tamaño en el rango de nanómetros. Las partículas microcristalinas con estructura de feldespatos se caracterizan por estar rodeadas por regiones de nanopartículas con estructura de feldespatos y fase vítrea. Las partículas microcristalinas con estructura de feldespatos presentan un rango de tamaños entre 1 y 12 μm , preferentemente entre 2 y 8 μm , y de forma más preferente entre 3 y 6 μm . Las partículas nanoestructuradas o nanopartículas con estructura de feldespatos presentan tamaños de partícula <500 nm, preferentemente <350 nm, y de forma más preferente <200 nm.

30 Es muy habitual en nanopartículas dar solo el límite superior, ya que está implícito que cuando el tamaño es menor de 1 nm, las nanopartículas dejarían de ser nanométricas para convertirse en subnanométricas. Por otro lado, los tamaños de la red cristalina suelen ser subnanométricos, si se llega a un tamaño de una celdilla unidad ya no hay una estructura cristalina a largo alcance y dejan de ser partículas cristalinas.

35

En la presente invención las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido en la composición luminiscente se encuentran localizadas preferentemente en la región donde está situada la fase vítrea y las partículas nanoestructuradas con estructura de feldespato. Es decir, se encuentran entre las partículas microcristalinas con estructura de feldespato, coexisten con las micropartículas con estructura de feldespato, las nanopartículas con estructura de feldespato y la fase vítrea. Las partículas que comprenden óxido de lantánido en la composición luminiscente son las partículas activas y están caracterizadas por presentar tamaños de partícula $<2\ \mu\text{m}$, preferentemente, $<1,5\ \mu\text{m}$, y de forma preferente $<1\ \mu\text{m}$.

En una realización particular, las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido son partículas cristalinas que comprenden óxido de europio.

El esmalte que forma parte de la pieza cerámica puede comprender entre las fases cristalinas habituales empleadas en el sector de los esmaltes cerámicos, fases cristalinas terciarias, tales como fases de: SiO_2 tipo cuarzo o cristobalita; zircón, ZrSiO_4 ; circona, ZrO_2 ; wollastonita, CaSiO_3 ; diópsido, $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$; mullita, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; espinela, MgAl_2O_4 ; gahnita, ZnAl_2O_4 ; cordierita, $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$; esfena, CaTiSiO_5 ; y sus soluciones sólidas. El papel de las fases cristalinas terciarias definidas en los esmaltes cerámicos es el de modificar las propiedades mecánicas del esmalte y/o su respuesta óptica. La presencia de estas fases no contribuye a la respuesta luminiscente activa de la composición luminiscente. Su presencia está relacionada con los procesos y usos habituales en los esmaltes cerámicos, en concreto para azulejos.

Las cristalizaciones con estructura de feldespato que forman parte de la composición luminiscente tienen preferentemente, estructura de tipo plagioclasas. Las plagioclasas son un conjunto de minerales que pertenecen al grupo de los feldespatos y que cristalizan en el sistema triclínico. Pertenecen al grupo de los tectosilicatos, que incluyen sodio y calcio en su composición; preferiblemente tienen estructura de albita, oligoclasa, andesina, labradorita, banalsita, bytownita, anortita o combinaciones de ellas.

Dicha composición luminiscente dispuesta en una o varias zonas discretas en la capa final de esmalte de la pieza cerámica puede tener diversas formas de modo que permite asociar a ella una información de la pieza cerámica para su reconocimiento.

La composición luminiscente es visible en el espectro visible o infrarrojo cercano, bajo iluminación ultravioleta generando en la superficie de la pieza al ser iluminada con dicha luz, una imagen de un patrón reconocible, tal como una imagen de un código.

5 Por ejemplo, según realizaciones particulares, la composición luminiscente tiene una forma de un patrón reconocible seleccionado entre, por ejemplo, códigos tal como un código QR, un código de barras, un código de nomenclatura, un código de letras, textos, símbolos, nombres, logotipos, marcas, firmas números, enlace a una página web, una figura decorativa, un grafismo y una textura.

10 Se puede emplear una técnica de reconocimiento de imágenes, pero no es esencial. Se puede generar según la invención un elemento reconocible, por ejemplo, un código de letras como es XL, que significa "Extra Large".

15 La composición luminiscente no se distingue del resto de la superficie de la pieza esmaltada por su color ni por su textura. Al estar la composición luminiscente integrada, esto es, dentro de la capa de esmalte final, las diferencias de brillo generadas por diferencias en el índice de difracción de la luz y por la rugosidad de la superficie de la composición luminiscente respecto al soporte cerámico o al esmalte, no son apreciables por el ojo humano, incluso para individuos entrenados en el examen de superficies de piezas cerámicas.

20 La ventaja de la incorporación de la composición luminiscente en una pieza cerámica se corresponde con la integración en la capa final del esmalte de la pieza, de forma que no es perceptible su presencia bajo iluminación visible, mientras que mediante exposición a una fuente de luz UV se muestra el dibujo o patrón representado por la composición luminiscente.

Las ventajas que produce la detección de esta composición bajo una iluminación con luz UV permiten generar:

- 25 - efectos de doble decoración solo visible con luz UV para discotecas o espacios públicos de distinto tipo, etc.
- textos o símbolos,
- nombre, logotipos, marcas y/o identidad de empresas fabricantes o de los clientes.
- códigos QR o códigos de barra como enlace a una página web de información que
- 30 contengan número de lote de producción, características del producto o certificado de materias primas empleadas,
- firma de artista, número de serie o marca de autor de una colección de piezas cerámicas.

En particular un sistema de trazabilidad para piezas cerámicas comprende:

- un código formado por la composición luminiscente en la pieza cerámica que ha sido sinterizado con la propia pieza cerámica
- un sistema de lectura de dicho código
- 5 - la información correspondiente a la pieza cerámica, almacenada en un sistema informático.

Según realizaciones particulares, la pieza cerámica comprende una composición luminiscente que es un código, que:

- no es visible cuando se ilumina con luz blanca y por tanto no interfiere con la decoración
- 10 de la pieza cerámica,
- es visible con iluminación mediante luz UV en el rango visible o en el rango de infrarrojo cercano (no siendo visible al ojo humano),
- es indeleble y permanente
- está asociado con la información del producto.

- 15 De modo preferente, la pieza cerámica de la invención es un azulejo o una baldosa.

El proceso de impresión es el proceso preferente para integrar la composición luminiscente en el esmalte de la pieza cerámica. Para generar, por ejemplo, un código con la composición luminiscente, la impresión es la mejor solución en términos de resolución y costes. Se pueden emplear otras técnicas, pero son de menos resolución y con un coste

20 mayor.

El empleo de una composición luminiscente integrada en el esmalte de una pieza cerámica permite preservar las cualidades estéticas de la cerámica bajo luz visible y las características técnicas de dicha cerámica como son su fácil limpieza, resistencia a las manchas, resistencia a los agentes químicos, resistencia mecánica y resistencia a la

25 exposición lumínica.

En la presente invención, la pieza cerámica comprende un soporte o capa soporte que puede ser cualquiera conocido en la técnica común en la industria cerámica, en particular, puede ser un soporte seleccionado entre gres porcelánico, gres rojo, pasta blanca, terracota o clinker. Estos soportes conforman las cuatro tipologías de producto más

30 comunes en la industria de azulejos cerámicos.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de la pieza cerámica definida anteriormente.

La obtención una pieza cerámica esmaltada que comprende la composición luminiscente integrada definida anteriormente, comprende:

- a) Homogeneización de una mezcla precursora de la composición luminiscente mediante molienda húmeda;
- b) Secado de la composición homogeneizada obtenida en la etapa a);
- c) Tamizado del producto obtenido en la etapa b);
- 5 d) Tratamiento térmico en atmósfera de aire del producto obtenido en la etapa c); obteniendo una composición luminiscente precursora;
- e) Molturación para acondicionamiento del tamaño de partícula de la composición luminiscente precursora obtenida en la etapa d);
- 10 f) formación de una tinta cerámica con la composición luminiscente precursora resultante de la etapa e),
- g) decoración de una pieza cerámica en verde con la tinta cerámica de la etapa f y
- h) cocción de la pieza cerámica que comprende la composición luminiscente dando lugar a la pieza esmaltada.

- 15 Las etapas d) y e) descritas no se realizan en los procedimientos según el estado de la técnica.

La mezcla precursora de la composición luminiscente, de la etapa a), comprende una frita, caolín, agua, dispersante y óxido de lantánido.

- 20 Los materiales que se pueden utilizar para las fritas y el dispersante son habituales en la técnica. En particular, en esta invención se pueden utilizar todos los materiales descritos en el documento WO2016155909 y en las proporciones que se indican en WO2016155909. Son fritas correspondientes a esmaltes vitro-cerámicos que presentan calidez térmica. Los materiales empleados y los procedimientos seguidos en WO2016155909 se han seguido para obtener las fritas empleadas en la presente invención.

- 25 El caolín puede ser cualquiera, y preferentemente que contenga al menos un 35% en peso equivalente de Al_2O_3 .

- 30 Un esmalte se obtiene tratando térmicamente una mezcla conformada de una frita, caolín, agua y dispersante. En el estado de la técnica se emplea así mismo el término esmalte líquido o barbotina de esmalte o esmalte en polvo para referirse a la mezcla precursora que una vez tratada térmicamente da lugar al esmalte cerámico.

Como el esmalte y la mezcla precursora de la composición luminiscente tienen matrices muy similares, esto es, que su comportamiento en términos de cocción presenta valores casi iguales de temperaturas de reblandecimiento, fusión y estiramiento, así como coeficientes térmicos de expansión que no difieren en más de un 5% en sus valores, dicha
5 similitud produce la integración de forma efectiva de la composición luminiscente resultante y el esmalte de la pieza cerámica.

El tamaño de las partículas del material de partida del óxido(s) de lantánido empleadas en la composición luminiscente precursora (en la etapa a)) presenta un valor de d_{50} de entre
10 $1\pm 0,5\ \mu\text{m}$ y $12\pm 1\ \mu\text{m}$, preferentemente, entre $2\pm 1\ \mu\text{m}$ y $8\pm 1\ \mu\text{m}$, y de forma más preferente aún de entre 3 ± 1 y $6\pm 1\ \mu\text{m}$.

El secado de la composición homogeneizada obtenida en la etapa a) se realiza de manera convencional en la tecnología de procesado de esmaltes para piezas cerámicas, tales como azulejos, por ejemplo, mediante una estufa de aire forzado a 60°C durante 4 horas.
15 El tamizado del producto obtenido en la etapa b) se realiza de manera convencional en la tecnología de procesado de esmaltes para piezas cerámicas, tales como azulejos, por ejemplo, mediante un vibrotamiz que emplea una malla de acero inoxidable de 150 mesh que equivale a una luz de malla de $100\ \mu\text{m}$.

El tratamiento térmico en atmósfera de aire del producto obtenido en la etapa c) se realiza
20 de manera convencional en la tecnología de procesado de esmaltes para piezas cerámicas como azulejos cerámicos, por ejemplo, mediante un horno eléctrico o un horno a gas dotado de regulación térmica para seguir un ciclo térmico programado.

La etapa g) del procedimiento comprende:

- depositar en verde la tinta cerámica obtenida en la etapa f) del procedimiento:
25
 - directamente sobre la capa soporte en verde de la pieza cerámica, o
 - sobre una primera capa de esmalte depositada sobre la capa soporte en verde o
 - sobre una capa de esmalte depositada sobre una capa de engobe depositada sobre la capa soporte en verde.

30

En el caso de que sea depositada la tinta sobre una primera capa de esmalte, depositada a su vez sobre la capa soporte en verde, entonces, se aplicará una capa final de esmalte sobre ella.

En el caso de que sea depositada la tinta directamente sobre la capa soporte en verde, entonces, se aplicará una capa de esmalte sobre ella.

5 La composición luminiscente se integra en el esmalte de la pieza cerámica en la etapa g) mediante, por ejemplo, decoración digital en la pieza en verde, esto es, antes de su tratamiento térmico en la etapa h). La pieza cerámica tiene que someterse en la etapa h) a un tratamiento térmico de sinterización posterior para obtener la pieza cerámica final.

10 Se puede realizar la aplicación de la tinta con cualquiera de los métodos de impresión conocidos: impresión planográfica, impresión por huecogrado, impresión digital.

La tinta cerámica necesariamente tiene que tener las propiedades habituales de las tintas empleadas en el sector. Lo esencial es la composición luminiscente precursora que incluye.

En la etapa f) la obtención de la tinta se consigue mediante un proceso de dispersión en medio líquido por agitación mecánica de una composición que comprende:

- 15
- una mezcla precursora de la composición luminiscente resultado de la etapa e);
 - un solvente; y
 - un dispersante.

La obtención de tintas se realiza por un procedimiento convencional. Tanto los solventes que se pueden utilizar según la presente invención como los dispersantes, son cualquiera
20 de uso habitual en el sector.

El término “solvente” se refiere a al menos una sustancia química que disuelve un soluto (sólido, líquido o gas, químicamente diferente). Generalmente el solvente es un líquido a la temperatura de trabajo. En esta invención en término solvente se emplea así mismo para
25 preparar una suspensión de al menos un sólido con baja solubilidad en un líquido para su procesado. Los términos solvente, disolvente o vehículo se emplean como equivalentes en esta invención.

Un procedimiento preferido de incorporación de la composición luminiscente a la pieza
30 cerámica en verde consiste en un proceso de decoración digital mediante una tinta cerámica digital o tinta ink-jet, obtenida en la etapa f) del procedimiento. Esta tinta comprende al menos un óxido de lantánido – que se ha incluido en la etapa a) del procedimiento - y un solvente, que se incluye en la etapa f), y, preferentemente el solvente

es un compuesto químico orgánico, o es de base acuosa o una mezcla de ambos. La tinta además comprende un agente dispersante que actúa aumentando la estabilidad de la tinta y su contenido en sólidos. El proceso de decoración se realiza en la pieza en verde (que se cuece después) mediante impresión, por ejemplo, impresión digital o impresión ink-jet.

5

La etapa h) del procedimiento comprende:

- realizar un tratamiento térmico de la pieza resultante de la etapa g) anterior, mediante el cual se consolida la composición luminiscente y se convierte en una parte solidaria con la pieza cerámica, al quedar integrada en la misma.

10

En la presente invención, el tratamiento térmico de la etapa h) se realiza a una temperatura de cocción entre 1100 y 1240°C, preferentemente entre 1120°C y 1230°C, y más preferentemente entre 1130°C y 1225°C. El tiempo de duración del tratamiento térmico requiere un ciclo térmico con una duración total de entre 45 minutos a 120 minutos con un tiempo de estancia a la temperatura máxima de tratamiento entre 6 minutos y 60 minutos. El tratamiento térmico se realiza en hornos estándar de tratamiento térmico para la industria de piezas cerámicas, como azulejos, como son los hornos túnel de gas u hornos eléctricos.

15

La composición de la invención se puede usar también para la autenticación o lucha contra la falsificación de documentos de seguridad, artículos de seguridad y objetos de valor.

20

Según realizaciones particulares, en la cerámica esmaltada, la composición luminiscente tiene un gramaje de entre 10 y 90 gramos/m², preferentemente entre 20 y 80 gramos/m², y más preferentemente, de 30 y 60 gramos/m².

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las mezclas precursoras de las composiciones luminiscentes tratadas térmicamente a distintas temperaturas en la etapa d) y de las mezclas precursoras tras la molturación de la etapa e). Micrografías correspondientes a: A) CL1 1100°C; B) CL1 1220°C; C) CL2 1100°C; y D) CL2 1220°C. La temperatura indicada hace mención a la temperatura de tratamiento en d) y la referencia a la composición luminiscente es la referencia de la composición de la mezcla precursora.

30

Figura 2. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las composiciones luminiscentes CL6 tras la etapa h). Micrografías correspondientes a las composiciones luminiscentes pulidas y atacadas químicamente empleando una solución de HF al 5% durante 2 segundos. Las micrografías se corresponden con diferentes magnificaciones. En las micrografías las regiones más oscuras se corresponden con partículas cristalinas de fase feldespato, **1**, y las regiones más claras con partículas cristalinas que comprenden óxidos de lantánido, **2**. La fase vítrea no se observa en la micrografía debido a que para resaltar la microestructura se realiza un ataque químico de la superficie pulida que elimina dicha fase vítrea. Así los huecos entre las partículas cristalinas constituyen las regiones donde se ubica la fase vítrea.

Figura 3. Azulejo cerámico de gres porcelánico esmaltado que presenta dibujos en forma de rectángulo mediante la tinta T3 una vez cocido y bajo iluminación UV.

Figura 4. Esquema de algunas opciones de integración de una composición luminiscente **5** en una pieza cerámica. La integración de una composición luminiscente **5** en un esmalte cerámico **4** sobre un soporte cerámico **3** se realiza depositando la composición luminiscente **5** bien sobre el soporte cerámico **3**, o bien sobre una capa de esmalte **6** que está recubriendo el soporte cerámico **3**, o bien sobre una capa de esmalte **6** que se encuentra recubriendo una capa de engobe **7** recubriendo el soporte cerámico **3**.

Figura 5. Azulejo cerámico de gres porcelánico esmaltado e integrando una composición luminiscente CL1 formulada con la tinta T3 para impresión digital formando dibujos tipo código QR y logotipo de empresa tras la etapa h). Las fotografías se corresponden con el azulejo bajo A) iluminación en el visible y B) iluminación UV.

Figura 6. Representación de la composición luminiscente según la invención, en la que se muestra esquemáticamente: partículas cristalinas micrométricas con estructura de feldespato, **1**; partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido, **2**; fase vítrea, **8**; partículas cristalinas nanométricas con estructura de feldespato, **9**.

EJEMPLOS:

En los ejemplos que siguen CL1 y CL2 designan composiciones precursoras de composiciones luminiscentes que se denominan con el mismo término. Simplemente según la etapa del procedimiento a la que se está haciendo alusión es la que determina si se trata de la composición precursora o de la composición luminiscente final.

En los ejemplos que se acompañan, los materiales empleados están descritos en WO2016155909 y los procedimientos son los seguidos en WO2016155909 para obtener las fritas empleadas.

EJEMPLO 1. Preparación de una composición luminiscente de estructura plagioclasa incorporando partículas de Eu_2O_3 .

Las composiciones luminiscentes CL1 y CL2 se prepararon mediante un proceso que
5 comprende las etapas a) a d) anteriormente descritas, seguidas de

f) Formación de una tinta cerámica para decoración digital con el producto obtenido en la etapa e).

Y a continuación, para obtener la pieza cerámica final se llevan a cabo las etapas g) y h):

g) Decoración digital de una pieza cerámica en verde;

10 h) Cocción de la pieza cerámica.

La mezcla precursora de la composición luminiscente CL1 se preparó mezclando en la etapa a) los siguientes componentes:

- 180 gramos de una frita A (mostrada en la Tabla 1)
- 19,67 gramos de un caolín, preferentemente que contenga al menos un 35% en
15 peso equivalente de Al_2O_3
- 2 gramos de Eu_2O_3
- 135 gramos de agua desionizada.

La expresión “peso equivalente” es de uso habitual en la tecnología, y es la forma de
expresar el contenido de un determinado catión en el material. Sirve para definir el estado
20 de oxidación del catión.

En la formulación de la mezcla precursora se consideró la pérdida de peso por calcinación del caolín empleado que fue del 14% en peso, para un tratamiento de 600°C y 6 minutos. La dosificación de caolín en la fórmula una vez considerada dicha pérdida correspondió a 17,25 gramos. La frita vítrea es un material fundido a 1500°C y enfriado súbitamente en
25 agua y está caracterizada por ser de naturaleza vítrea y no presenta orden cristalino a corto alcance.

El tamaño de las partículas de partida de Eu_2O_3 empleadas presenta un valor de d_{50} de 4 ± 1 μm .

30 La frita A tiene la composición que se muestra en la tabla 1

La composición luminiscente CL2 se preparó de forma similar empleando la frita B cuya composición se recoge en la tabla 1.

La composición de la frita A, frita B y del caolín expresada en términos de óxidos equivalentes es la que se muestra en la Tabla 1.

5 *Tabla 1. Composición química expresada en términos de óxidos equivalentes (% en peso respecto del total de cada material, es decir, en cada fila de la tabla será respecto a la Frita A; la Frita B o el caolín).*

	SiO₂	ZrO₂	SrO	Na₂O	K₂O	Al₂O₃	ZnO	CaO	otros*
Frita A	54,67	1,24	7,20	2,14	1,44	22,63	1,27	7,73	1,68
Frita B	47,96	7,31	-	4,58	1,65	21,42	4,30	11,82	0,94
Caolín(**)	55,49	-	-	-	1,21	42,48	-	0,17	0,65

(*) en otros compuestos se consideran óxidos minoritarios como B₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, entre otros óxidos minoritarios, donde el porcentaje en peso de cada uno de ellos es inferior al 1% en peso respecto del total.

10 (**) la pérdida de peso del caolín por calcinación a 540°C es del 14% en peso correspondiente a la pérdida de hidroxilos de la red. El análisis químico se realizó sobre la muestra calcinada a 600°C 6 minutos.

En la etapa a) se empleó un proceso de pesada y dosificación manual de los componentes en un molino de jarras de porcelana que contiene bolas de alúmina de 10 mm de diámetro. El peso de las bolas de cerámica empleado es de 500 gramos. El molino de bolas empleado es de la casa Heramika S.A. La duración de la molienda fue de 20 minutos. Tras la etapa a) se obtiene una suspensión homogénea que se extrajo de la jarra de porcelana de molienda empleando un tamiz de 100 µm. La suspensión homogénea o barbotina se deposita en una bandeja de vidrio y se seca en estufa de aire forzado hasta que la humedad es inferior al 1% en peso. En la etapa b) se empleó una estufa a 60°C con un tiempo de 24 horas.

El producto seco obtenido en la etapa b) se tamizó en seco empleando un tamiz de 100 µm en la etapa c), logrando un tamaño de partícula (D₅₀) de este material con una distribución monomodal de 6±3 µm. La determinación de la distribución de tamaño de partícula se realizó mediante un analizador de partícula por sistema láser (Mastersizer S, Malvern). El producto seco y tamizado se depositó en un crisol de alúmina para su tratamiento térmico en la etapa d).

En la etapa d) se empleó un horno eléctrico en atmósfera de aire a temperaturas de 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 y 1220°C durante 6 minutos con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min y enfriamiento según horno, de modo que se obtuvieron así distintas muestras, según el tratamiento térmico recibido.

- 5 El material resultante de la etapa d) se acondicionó en una etapa e) para obtener un tamaño de partícula adecuado para la formulación de una tinta de decoración digital (tamaños habituales en la tecnología de impresión digital), se molturó primero en un molino de bolas de alúmina en medio acuoso similar a la etapa a) y posteriormente se molturó en un molino de atricción de laboratorio que reproduce las condiciones del molino de atricción Miniserie con cámara Minipur de la casa NETZSCH, durante 1 hora empleando microbolas de circonita estabilizada con ytrio de 1 mm de diámetro. Este proceso de molienda en microbolas (en un molino análogo al molino de atricción Miniserie con cámara Minipur de la casa NETZSCH) es una simplificación del proceso estándar de preparación de una tinta cerámica para decoración digital que habitualmente requiere 6 horas de molienda en diferentes tipos de microbolas para obtener un tamaño de partícula inferior a 2 µm.

Todas las precursoras de las composiciones luminiscentes preparadas, esto es, CL1 y CL2, tratadas térmicamente en la etapa d) a diferentes temperaturas y acondicionadas en la etapa e) fueron prensadas en probetas de tipo disco de 2 cm de diámetro y 2 mm de espesor. A efectos de evaluar las propiedades del material, estas probetas prensadas sustituyen los procesos f) y g) para obtener un material patrón y evaluar la luminiscencia de la composición tras la etapa h). Las probetas fueron tratadas en una etapa h) con ciclo térmico con una temperatura máxima de 1220°C mantenida durante 6 minutos y con un ciclo de 50 minutos de duración total en un horno eléctrico de laboratorio de la casa PIROMETROL que simula un ciclo de sinterización de azulejo cerámico industrial para un material de gres porcelánico. De forma comparativa se prepararon muestras en discos prensados de las composiciones luminiscentes precursoras después del tratamiento térmico en la etapa d) y, a efectos comparativos, de las composiciones luminiscentes precursoras tras la etapa d).

Las composiciones luminiscentes CL1 y CL2 tras la etapa h) presentan una estructura cristalina determinada por Difracción de Rayos X en polvo (DRX D8 Advance, Bruker) que se corresponde con una plagioclasea tipo albite para la composición CL1 y tipo anortita para la composición CL2. El porcentaje de fase cristalina de las composiciones determinado a partir de los diagramas de difracción de Rayos X se corresponde con valores superiores al 92% en ambas composiciones luminiscentes. Mediante DRX no se detecta la presencia de fases cristalinas de óxido de europio, debido a que su porcentaje está por debajo del límite de detección de la técnica.

El tamaño de partícula promedio (d_{50}) de las composiciones luminiscentes determinado por difracción láser (Mastersizer S, Malvern) tras la etapa e) de acondicionado del tamaño de partícula mostró un valor $<2\text{ }\mu\text{m}$ para las composiciones CL1 y CL2 tratadas en un ciclo térmico de hasta 1000°C 6 minutos en la etapa d). Los tratamientos a temperaturas superiores generan unos tamaños de partícula promedios $>10\text{ }\mu\text{m}$. Resulta por tanto más ventajoso utilizar temperaturas menores a 1000°C 6 minutos y obtener tamaños de partícula menores de $10\text{ }\mu\text{m}$ que resultan en una mayor eficiencia de la posterior etapa e). Adicionalmente, se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM S-4700, Hitachi) para analizar con más detalle el tamaño y la distribución de las partículas.

En la Figura 1 se muestran las micrografías de las muestras basadas en las composiciones luminiscente CL1 y tras el pretratamiento de la etapa d) a temperaturas a 1100°C y 1220°C durante 6 minutos y tras la etapa e). En la caracterización microestructural se observaron partículas con morfologías irregulares caracterizadas por la presencia de múltiples aristas de fractura con tamaños de cristales preferentemente inferiores a $2\text{ }\mu\text{m}$ y partículas más redondeadas con tamaños inferiores a $1\text{ }\mu\text{m}$ y con abundante presencia de partículas de tamaños inferiores a $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Las partículas presentan una tendencia a formar aglomerados donde las partículas irregulares se rodean de las partículas más redondeadas. Los tamaños de partícula observados mediante microscopía electrónica de barrido fueron más pequeños que los presentados anteriormente por el método de difracción laser, indicando que la técnica de difracción láser está midiendo el tamaño de los agregados en lugar de las partículas.

Los autores de la presente invención han encontrado que en las composiciones luminiscentes no existen diferencias relevantes en cuanto a tamaños de partícula o respuesta luminiscente para tratamientos térmicos en la etapa d) cuya duración sea de 1 hora o incluso 2 o 4 horas en comparación con los tratamientos de 6 minutos de duración. Por tanto, son preferibles los tratamientos de 6 minutos ya que suponen una ventaja frente a tratamientos térmicos de síntesis convencionales más prolongados.

Para la formación de tintas en la etapa f) según el estado de la técnica se precisa un tamaño de partícula inferior a $2\text{ }\mu\text{m}$. Este tamaño se obtiene mediante micromolienda intensiva. El tamaño de partícula obtenido en la presente invención presenta una ventaja desde el punto de vista de procesamiento de una tinta cerámica para decoración mediante impresión, por ejemplo digital, pues la etapa e) del procedimiento permite obtener un tamaño de partícula adecuado, esto es $<2\text{ }\mu\text{m}$, para la etapa f) a partir de un proceso de micromolienda que supone un coste energético inferior con una reducción en tiempos de molienda de al menos el 80%.

La respuesta luminiscente de las composiciones luminiscentes se determinó empleando un fluorímetro (FluoroLog-3 Modular Spectrofluorometer, HORIBA Scientific). El fluorímetro está equipado con un detector de IR (IGA1.9010L) que cubre un amplio rango de longitud de onda desde 800 a 2100 nm, y un detector PMT (R2658) de baja corriente en oscuridad

5 (1 nA a 1250 V) para las medidas en el rango de 185 a 1010 nm. Las medidas experimentales se realizaron empleando diferentes métodos dependiendo del formato de la muestra: pastilla en el caso de la etapa d) y h) y polvo en la etapa e). Ambos métodos comprenden una longitud de onda de excitación de 393 nm, variando las aberturas (slits) de entrada y salida. Éstas fueron respectivamente 0.5nm y 10 nm en el caso de las medidas

10 realizadas en polvo, con tiempo de integración de 1 s, empleando una cubeta de vidrio y 1nm y 5 nm para el caso de las muestras en formato pellet, con tiempo de integración de 0.1 s. Los valores de intensidad luminiscente registrados para el máximo de la banda de emisión centrada 610-625 nm de las diferentes composiciones en las diferentes etapas de tratamiento se recogen de forma comparativa con la muestra de referencia: el óxido de

15 europio, Eu_2O_3 , medido bajo las mismas condiciones experimentales y tratamiento térmico correspondiente de cada etapa. Todas las composiciones luminiscentes presentaron las dos bandas características del Eu^{3+} alrededor de 590-592 nm y 610-625 nm, respectivamente, empleando una longitud de onda de excitación de 393 nm. Estas bandas de emisión corresponden al rango espectral naranja y se atribuyen a las transiciones f-f

20 características del Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590-592 nm) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610-612nm), respectivamente.

Tabla 2. Valores máximos de la banda de emisión luminiscente centrada entre 610-612 nm para una longitud de onda de excitación de 393 nm de las diferentes composiciones luminiscentes, en diferentes etapas de proceso. La emisión luminiscente se caracterizó de

25 *forma comparativa empleando muestras de las mismas superficie y espesor bajo las mismas condiciones experimentales, en concreto, para discos de 2 cm de diámetro y 2 mm de espesor en el caso de la etapa d y e)+ h) y en polvo medido en cubeta para el caso de la etapa e).*

Composición	Temperatura etapa d) (°C)	Valor de intensidad luminiscente de la banda centrada entre 610-625 nm		
		Etapas d)	Etapas e)	Etapas e) + h) con tratamiento a

				1220°C 6 minutos
CL1	600	$1,3 \times 10^7$	$4,3 \times 10^6$	$5,7 \times 10^8$
	700	$1,4 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$	$5,6 \times 10^8$
	900	$3,9 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$	$5,0 \times 10^8$
	1000	$5,3 \times 10^9$	$7,0 \times 10^8$	$4,5 \times 10^8$
	1100	$1,1 \times 10^{10}$	$2,4 \times 10^9$	$5,3 \times 10^8$
	1220	$8,7 \times 10^9$	$4,7 \times 10^9$	$5,5 \times 10^8$
CL2	700	$1,0 \times 10^8$	$8,8 \times 10^7$	$4,3 \times 10^5$
	900	$9,7 \times 10^8$	$5,3 \times 10^8$	$7,4 \times 10^5$
	1000	$4,3 \times 10^9$	$1,5 \times 10^9$	$8,9 \times 10^6$
	1100	$7,8 \times 10^9$	$3,4 \times 10^9$	$5,3 \times 10^5$
	1220	$2,9 \times 10^9$	$5,2 \times 10^9$	$1,5 \times 10^6$
100% Eu_2O_3	Sin tratamiento	$3,1 \times 10^8$	$7,0 \times 10^8$	$5,0 \times 10^7$
CL3	1500 (fritado)	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$

Las composiciones luminiscentes de la presente invención presentan una ventaja sobre el material de Eu_2O_3 puro de referencia en la etapa d) ya que los valores de intensidad luminiscente son superiores por unidad de porcentaje en peso de Eu_2O_3 en la composición de tan solo el 1% en peso de Eu_2O_3 . La composición de Eu_2O_3 puro de referencia presentaría una señal luminiscente de $5,0 \times 10^7$ que por unidad porcentual de Eu_2O_3 se corresponde con un valor de $5,0 \times 10^5$, siendo ese valor para CL1 $\geq 5,0 \times 10^8$ en todos los tratamientos térmicos de la etapa d). Así, se consigue una mayor eficiencia en el uso del óxido lantánido en términos de emisión luminiscente que es al menos de 10^2 por unidad porcentual de óxido de lantánido.

- A efectos comparativos se preparó una frita C con una composición química similar a la composición química de la Frita A donde se incorporó previo a la etapa de fusión o fritado a 1500°C una proporción de Eu_2O_3 en una relación componentes de la frita/óxido de europio de 180/2. La frita C presentó una composición química tal que al formular en la
- 5 etapa a) se añadieron 182 gramos de frita C, 19,67 gramos de caolín y 135 gramos de agua. Esta formulación es químicamente análoga a la de la composición CL1, esto es, contiene 1% en peso de Eu_2O_3 . A partir de la mezcla precursora de la composición luminiscente CL3 siguiendo el mismo proceso de preparación de la composición luminiscente CL1 en las etapas b) a la h) y como resultado se obtuvo un material con una
- 10 banda luminiscente centrada entre 610-625 nm (determinada en las mismas condiciones experimentales descritas para la composición luminiscente CL1) cuya intensidad es inferior a 10^3 . De esta forma se constató que la incorporación de los cationes Eu^{3+} en la red cristalina de feldespato o en la red vítrea inhibe las transiciones f-f características del Eu^{3+} .
- 15 La diferencia fundamental entre la composición CL1 y la composición luminiscente CL3 consiste en que el óxido de lantánido en la composición CL3 se incorpora durante el proceso de fritado del material, que alcanza temperaturas más elevadas (1500°C) favoreciendo la descomposición del óxido, y haciendo que el catión de Eu^{3+} quede embebido en la fase vítrea de la frita C, esto es, como dopante de dicha red vítrea. Por
- 20 tanto, no se añaden partículas cristalinas que comprenden óxido de europio en la mezcla precursora de la composición luminiscente en la etapa a). Tras la etapa h), en la composición luminiscente CL3 los cationes de Eu^{3+} se encuentran como dopante distribuidos bien en la red cristalina de los cristales de feldespato o bien en la fase vítrea. No se ha podido determinar la ubicación del preferente como dopante, si bien, el efecto
- 25 como dopante de dichos cationes es un valor de luminiscencia solo detectable por un fluorímetro y no detectable por el ojo. De esta forma no se obtiene la presencia de partículas cristalinas que comprenden óxido de europio en la composición luminiscente CL3. la composición luminiscente CL1 presenta una luminiscencia que es superior en >5 órdenes de magnitud a la luminiscencia de CL3.

30

EJEMPLO 2. Preparación de una composición luminiscente de estructura plagioclase incorporando diferentes porcentajes de Eu_2O_3 .

En un estudio adicional se siguió el mismo procedimiento de tratamiento de las composiciones CL1, pero en lugar de añadir 1% en peso de Eu_2O_3 en la etapa a) del

proceso se añadieron cantidades del 2%, 5% y 10%% en peso de Eu_2O_3 a la frita A para generar las composiciones CL4, CL5 y CL6, respectivamente.

La respuesta luminiscente de las composiciones luminiscentes se determinó el mismo fluorímetro que en el caso anterior. Las medidas experimentales se realizaron empleando el método desarrollado para muestras en formato pellet de 2 cm de diámetro y 2 mm de espesor. Se empleó una máscara rectangular de 17,4 mm x 6,2 mm. Los valores de intensidad luminiscente registrados para el máximo de la banda de emisión centrada 610-625 nm de las diferentes composiciones en las diferentes etapas de tratamiento se recogen de forma comparativa con la muestra de referencia: el óxido de europio, medido bajo las mismas condiciones experimentales y tratamiento térmico correspondiente de cada etapa. Todas las composiciones luminiscentes presentaron las dos bandas características del Eu^{3+} alrededor de 590-592 nm y 610-625 nm, respectivamente, empleando una longitud de onda de excitación de 395 nm. Estas bandas de emisión corresponden al rango espectral naranja y se atribuyen a las transiciones f-f características del Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590-592 nm) y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (610-612nm), respectivamente.

Todas las composiciones luminiscentes preparadas presentaron valores de tamaños de partícula y propiedades luminiscentes similares a las de las composiciones CL1. Las diferencias más relevantes observadas consistieron en que la composición luminiscente CL4 presentaba un valor del máximo de la banda de luminiscencia centrada en 610-625 nm que es hasta un 30% mayor en intensidad respecto a las composiciones luminiscentes CL1. Las composiciones luminiscentes CL5 y CL6 presentaban un valor del máximo de la banda de luminiscencia centrada en 610-625 nm que es hasta un 15% y un 50% menor en intensidad respecto a la composición luminiscente CL1, respectivamente. De esta forma, las composiciones con proporciones entre 1% y 2% de Eu_2O_3 poseen una adecuada respuesta luminiscente.

Tabla 3. Valores máximos de la banda de emisión luminiscente centrada entre 610-612 nm para una longitud de onda de excitación de 395 nm de las diferentes composiciones luminiscentes, en diferentes etapas de proceso (etapas e) y h)). La emisión luminiscente se caracterizó de forma comparativa empleando muestras de las mismas superficie y espesor bajo las mismas condiciones experimentales, en concreto discos de 2 cm de diámetro y 2 mm de espesor)

Composición	Temperatura etapa d) (°C)	Valor de intensidad luminiscente de la banda centrada entre 610-625 nm Etapa e) + h) con tratamiento a 1220°C 6 minutos
CL1	600	$2,3 \times 10^8$
CL4	600	$2,9 \times 10^8$
CL5	600	$2,0 \times 10^8$
CL6	600	$1,1 \times 10^8$

La microestructura de la composición luminiscente CL6 Figura 2, mostró la presencia de partículas cristalinas que comprenden óxido de europio en coexistencia con micropartículas de feldespatos. Las partículas cristalinas que comprenden óxido de europio de la figura 2 se corresponden con las regiones más claras en la imagen que se encuentran agrupados en racimos de granos. Los tamaños de las partículas cristalinas que comprenden óxido de europio presentan tamaños de grano comprendidos entre 100 y 500 nm. La microestructura muestra una abundancia de microcristales de feldespato tipo plagioclase. Entre los microcristales de plagioclase y las regiones con partículas cristalinas que comprenden óxido de europio se observan huecos correspondientes a la fase vítrea que ha sido eliminada por la inmersión de la superficie en la solución ácida para el ataque químico.

EJEMPLO 3. Preparación de composiciones luminiscentes de plagioclase de diferentes longitudes de onda de emisión.

Se siguió el proceso descrito en el Ejemplo 1 para la composición luminiscente CL1. Se procedió a añadir un 1% en peso de óxidos de lantánido. Los óxidos de lantánidos utilizados fueron óxidos cristalinos de los siguientes elementos: Er, Eu, Gd, Ho, Sm, Ce, Nd, Yb, Tb, Pr, La y Tm. tras las etapas a), b) y c), en la etapa d) se procedió a prensar directamente un disco cerámico de cada composición que fue tratado térmicamente a una única temperatura de 1220°C 6 min siguiendo un ciclo industrial estándar para un azulejo cerámico.

En la tabla 3 se muestran las diferentes longitudes de onda de excitación junto con las longitudes de onda de emisión para cada una de las tierras raras en las composiciones luminiscentes CL7 a CL17.

- 5 *Tabla 3. Valores de longitud de onda para las emisiones luminiscentes de composiciones luminiscentes CL7 a CL17 con diferentes tierras raras en 1% en peso de dosificación del óxido de tierra rara y las correspondientes longitudes de onda de excitación asociadas con dichas emisiones luminiscentes. La emisión luminiscente se caracterizó de forma comparativa empleando muestras de las mismas superficie y espesor bajo las mismas*
- 10 *condiciones experimentales que las realizadas para la composición CL1.*

Composición Luminiscente	Tierra rara	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm) (Visible)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm) (IR)
CL7	Er ₂ O ₃	377	413, 530, 553, 618, 692	522, 980	1530, 1472
CL8	Eu ₂ O ₃	393	576, 589, 595, 611, 651	-	-
CL9	Gd ₂ O ₃	382	312, 344	-	-
CL10	Ho ₂ O ₃	405	443, 472, 544, 609, 663, 772	-	-
CL11	Sm ₂ O ₃	401	561, 598, 644	401, 944	1289, 1417
CL12	Ce ₂ O ₃	320	408	-	-
CL13	Nd ₂ O ₃	405	551, 664, 692, 772	880	1058, 1321
CL14	Tb ₄ O ₇	377	486, 540, 582, 619	285	1517
CL15	Pr ₂ O ₃	443	492, 527, 598, 609, 643, 692, 727, 772	444	1045, 1463
CL16	La ₂ O ₃	333	401	-	-

CL17	Tm ₂ O ₃	366	410, 451, 543, 610	-	-
------	--------------------------------	-----	--------------------	---	---

Las composiciones luminiscentes CL7 a CL17 presentan la ventaja de emitir en diferentes longitudes de onda bajo excitación UV, esto es, permiten emitir en diferentes coloraciones. Las composiciones luminiscentes CL7, CL11, CL13 y CL15 presentan una ventaja adicional al emitir en el infrarrojo cercano para una excitación en la zona del visible. Dado que las emisiones en el infrarrojo no son detectables por el ojo humano, la presencia de estas composiciones permite obtener una composición luminiscente detectable solo por equipos con detectores optoelectrónicos.

10 **EJEMPLO 4. Integración de una composición luminiscente en un azulejo cerámico esmaltado.**

El proceso de integración de una composición luminiscente precisa de la preparación de la tinta para decoración en la etapa f). Las características de las composiciones luminiscentes obtenidas en los ejemplos 1 a 3 fueron adecuadas respecto a su tamaño de partícula para formulación de una tinta digital cerámica o tinta ink-jet. Esta tinta se formuló en la etapa f) mediante un proceso de dispersión en medio líquido por agitación mecánica de una composición que comprende:

- Una mezcla precursora de la composición luminiscente resultado de la etapa e);
- Un solvente; y
- Un dispersante.

El proceso de obtención de tintas es conocido.

Se describe a continuación un ejemplo concreto de la preparación de una tinta con una de las composiciones luminiscentes obtenidas, CL1.

- 25 Se preparó en el laboratorio una tinta, T1, de base solvente, mediante la adición de 40 gramos de CL1 tratado a 600°C en la etapa e) de la composición luminiscente, en 100 gramos de una mezcla de tri(propilen glicol) butil éter y poli(propilen glicol) monobutil éter en una proporción de 50/50 como solventes. En la homogenización de la tinta se empleó un agitador de alta cizalla T25 de la casa IKA trabajando a 10.000 rpm durante 10 minutos.
- 30 De forma similar, se preparó una tinta, T2, de base acuosa, en el laboratorio mediante la adición de 33 gramos de CL1 tratado a 600°C en la etapa e) de la composición luminiscente, en 45 gramos de agua desionizada y 20 gramos de etilenglicol como

solventes y la adición de 0,6 gramos de sal sódica de ácido policarboxílico como dispersante.

Las tintas de laboratorio T1 y T2 presentaban unos parámetros adecuados para su uso como tintas de decoración digital en cerámica con valores de potencial zeta <-45 mV (determinados con un equipo Nanolab, Micromeritics) y viscosidades a 200 s^{-1} de $25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (determinados por un viscosímetro rotacional de la casa HAAKE).

A partir de estos resultados se prepararon 1500 gramos de la composición luminiscente CL1 tratados térmicamente a 600°C en la etapa d) de la preparación de dicha composición luminiscente. Dicha composición CL1 se empleó para la preparación de una tinta cerámica industrial T3 en la empresa VIDRES S.A. (Villareal, Castellón). La formulación de la tinta T3 fue similar a las formulaciones de las tintas T1 y T2, pero para su formulación se empleó un molino de microbolas industrial con cámara cerámica donde la etapa e) y f) se realizaron de forma simultánea. Empleando dicha tinta T3, la empresa Vidres imprimió mediante tecnología inkjet en un impresora digital Cretaprint® diferentes dibujos sobre dos tipos de soportes cerámicos: gres porcelánico y pasta blanca. Estos soportes cerámicos conforman las dos tipologías de producto más común en la industria de azulejos cerámicos. El gres porcelánico requiere una temperatura de cocción entre $1200\text{-}1220^{\circ}\text{C}$ y genera un producto con una absorción de agua inferior a $0,5\%$ en peso. El azulejo cerámico de gres porcelánico se emplea preferentemente como pavimento cerámico tanto en interiores como en exteriores. El soporte de pasta blanca requiere una menor temperatura de cocción, 1135°C , y posee una mayor capacidad de absorción de agua, entre el 6 al 10% . El azulejo cerámico de pasta blanca se emplea como revestimiento para paredes. Sobre las capas soportes en verde de gres porcelánico se depositó una capa de esmalte mate para gres porcelánico obtenido a partir de la frita B mediante su combinación con caolín siguiendo lo descrito en WO2016155909. Sobre la capa soporte en verde de pasta blanca se depositó una capa de engobe adecuado para pasta blanca. Sobre dichas capas soportes en verde, porcelánico con esmalte y pasta blanca con engobe se depositaron áreas definidas de la mezcla precursora de la composición luminiscente en forma de tinta digital obtenida en la etapa f). La deposición de dichas áreas definidas de la tinta digital se realizó mediante impresión digital con diferentes gramajes correspondientes a 20 , 40 , 60 y 80 g/m^2 , obteniendo diferentes piezas cerámicas con espesores de composiciones luminiscentes distintas. Los esmaltes y engobe empleados en estas aplicaciones son esmaltes y engobes de uso estándar en la industria de azulejos cerámicos.

Se prepararon piezas con diferentes soportes cerámicos, con diferentes esmaltes y con diferentes engobes, y para los diferentes esmaltes y/o engobes ensayados se observó una linealidad en la intensidad de la señal luminiscente con el valor de gramaje. En concreto se obtuvieron valores de espesor del área de la composición luminiscente inferiores a 20 μm para todos los gramajes empleados. El incremento en el gramaje se correspondió con un aumento del espesor del área o dibujo de la composición luminiscente en el azulejo cerámico. Debido a que los espesores estándar de esmaltes en azulejos cerámicos están comprendidos entre 50 y 200 μm , los valores de gramajes para la composición luminiscente están comprendidos entre el 40 y el 10% del espesor de los esmaltes estándar. La figura 2 se corresponde con una pieza cerámica cocida representativa del empleo de la tinta T3 depositada sobre un azulejo de gres porcelánico recubierto con un esmalte mate, y observada bajo iluminación de UV. La tabla 5 recoge los valores de luminiscencia para los diferentes gramajes de tinta aplicados y los espesores del dibujo de la composición luminiscente obtenidos con la tinta T3 tras su cocción. Los valores obtenidos de intensidad de la emisión luminiscente son inferiores a los del material en volumen obtenidos para discos de 2 mm de espesor. No obstante, estos valores son suficientes para ser apreciados por el ojo humano al exceder notablemente los límites fototópicos y escotópicos. Este aspecto, supone una ventaja de las composiciones luminiscentes dado que permite obtener un valor de espesor tal que se puede integrar en el interior de una capa de esmalte estándar en la industria de azulejos cerámicos manteniendo valores de luminiscencia adecuados para su observación.

Una ventaja de la presente invención consiste en que, dado el espesor reducido de la composición luminiscente integrada, la composición luminiscente presentó un gramaje de 0,5 gramos/ m^2 . De esta forma la proporción de óxido de europio requerida por m^2 de azulejo cerámico resulta inferior a 0,03 gramos. Dicha cantidad se verá reducida proporcionalmente al integrar la composición luminiscente con una forma determinada. Un cálculo no limitativo indica que el coste repercutido por m^2 de azulejo cerámico de la incorporación de una forma determinada de una composición luminiscente se corresponde con unidades de céntimo de euro. El coste repercutido de la incorporación de una zona luminiscente integrada de la presente invención resulta por tanto una ventaja para productos destinados como materiales de construcción cuyo coste de producción por m^2 está en el entorno de unidades de euro.

La Figura 3 muestra un azulejo cerámico de gres porcelánico esmaltado que presenta dibujos en forma de rectángulo mediante la tinta T3 una vez cocido y bajo iluminación UV.

Tabla 5. Valor del máximo de la intensidad luminiscente para la emisión luminiscente en la región 610-625 nm de regiones donde se depositó tinta T3 en azulejo cerámico de gres porcelánico esmaltado una vez cocido. La emisión luminiscente se determinó para una región circular de 1 cm de diámetro bajo una longitud de onda de excitación de 393 nm, siendo las condiciones experimentales similares a las realizadas en los ejemplos 1, 2 y 3 salvo en lo referente al espesor de la composición luminiscente y, por tanto, las unidades de intensidad resultan comparables

Gramaje (g/m ²)	Espesor composición luminiscente (μm)	Valor máximo de intensidad de la emisión luminiscente en el rango de 610 a 625 nm
80	20	5,8x10 ⁷
60	14	4,7x10 ⁷
40	10	3,1x10 ⁷
20	-	1,7x10 ⁷

Una ventaja relevante de las composiciones luminiscentes para su integración en una pieza cerámica esmaltada se corresponde con los valores de coordenadas cromáticas y coeficientes de dilatación. Las composiciones luminiscentes CL1 y CL2 presentan valores de coeficiente de dilatación térmica (determinados en el rango de temperatura de 30 a 500°C en un dilatómetro 801L, Bahr) de $53 \pm 1 \times 10^{-7}$ y $65 \pm 1 \times 10^{-7}$ °C⁻¹, que resultan adecuados para su ajuste con los componentes de azulejos cerámicos que poseen valores en el rango de $50 \cdot 10^{-7}$ a $75 \cdot 10^{-7}$ °C⁻¹. El coeficiente de blancura (L*) determinado mediante colorimetría (colorímetro Konica Minolta, Spectra Magic NX, con Color Data Software CM-S100w) fueron de 91 ± 1 y 92 ± 1 para CL1 y CL2 respectivamente. Dichos valores resultan adecuados para los valores de esmalte blanco empleados en la industria que requieren valores de L* superiores a 87.

Otra ventaja de las composiciones luminiscentes está relacionada con la presencia de cationes de Zr⁴⁺ en su composición. Las composiciones luminiscentes comprenden dichos cationes que, expresados en términos de su óxido equivalente, ZrO₂, se corresponden con 1,1% para la composición luminiscente CL1 y de 6,5% para la composición luminiscente CL2. La composición luminiscente CL1 presenta transparencia a la luz visible mientras que la composición luminiscente CL2 es opaca.

La presencia de cationes Zr^{4+} en las composiciones luminiscente composición es ventajoso para regular la transparencia, pero lo que importa es que la composición luminiscente se vea con luz UV. Si es opaca o no es algo que tiene que ver con que en visible se pueda ver la región o se quede camuflada

- 5 Las composiciones luminiscentes CL4 a CL17 presentaron valores en las propiedades referidas similares a las descritas y comprendidas en el rango de las determinadas entre los valores de CL1 y CL2 en términos de las propiedades físicas de coeficiente de expansión térmica, coeficiente de blancura y transparencia.

- 10 En conjunto de propiedades físicas y las propiedades luminiscentes resultan una ventaja para la integración de las composiciones luminiscentes en las piezas cerámicas esmaltadas y decoradas mediante procesos de decoración digital, preferentemente en azulejos cerámicos.

La figura 5 muestra un ejemplo de integración de una composición luminiscente CL1 en un azulejo de ges porcelánico para generar un código Q_R o un logotipo de empresa.

- 15 Los ejemplos demuestran que la incorporación en el proceso de fusión de la frita que posteriormente daría incorporación al feldespató, da una señal muy baja de 5 órdenes de magnitud menores, frente a l resultado que se obtiene con el procedimiento de la invención

REIVINDICACIONES

1. Una pieza cerámica esmaltada que comprende:
 - a) un soporte cerámico
 - b) una capa final de esmalte cerámico,
 - 5 c) una composición luminiscente integrada en una zona, o varias zonas, discretas de la capa final de esmalte, tal que dicha composición luminiscente comprende:
 - cristalizaciones con estructura de feldespato;
 - una fase vítrea; y
 - partículas cristalinas que comprenden uno o más óxidos de lantánido.
- 10 2. Una pieza cerámica esmaltada, según la reivindicación 1, en la que las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido están dispuestas en la composición luminiscente fuera de la red de cristalizaciones con estructura de feldespato, en una proporción de óxido de lantánido respecto al total de óxido de lantánido tal, que en exposición a luz UV la composición produce una señal de luminiscencia de una intensidad

15 de al menos 10^6 para una superficie de 2 cm^2 , con respecto al 100% en peso del óxido del lantánido de referencia, que tiene una señal luminiscente de 10^7 -medido en unidades arbitrarias y con las mismas condiciones de medida.
3. Una pieza cerámica esmaltada, según la reivindicación 1, en la que las partículas cristalinas que comprenden óxido de lantánido están dispuestas en la composición

20 luminiscente de modo que dichas partículas no forman solución sólida con la fase cristalina de feldespato, ni forma solución sólida con la fase vítrea de la composición luminiscente.
4. Una pieza cerámica esmaltada, según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la fase vítrea está presente en la composición luminiscente en una proporción en peso igual o inferior al 30 %, respecto al peso del conjunto de las fases cristalinas en la composición

25 luminiscente.
5. Una pieza cerámica esmaltada, según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la cantidad de óxidos de lantánido en la composición luminiscente está comprendida entre 0,1% y 10% en peso respecto al peso total de la composición luminiscente.
6. Una pieza cerámica esmaltada, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

30 en la que al menos el 80% del óxido de lantánido en forma de partículas cristalinas, presente en la composición, está en la región de la fase vítrea.
7. Una pieza cerámica esmaltada, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas que comprenden óxido de lantánido tienen un tamaño de $<2 \text{ }\mu\text{m}$.

8. Una pieza cerámica esmaltada, según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- un soporte cerámico,
 - una capa final de esmalte en la que está integrada la composición luminiscente.
- 5 9. Una pieza cerámica esmaltada, según la reivindicación 8, que comprende entre el soporte cerámico y la capa final de esmalte: una capa de engobe cerámico como opacificante del soporte cerámico.
- 10 10. Una pieza cerámica esmaltada, según la reivindicación anterior, que comprende además de la capa de engobe, una primera capa de esmalte cerámico entre el soporte cerámico y la capa de engobe.
11. Una pieza cerámica esmaltada, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición luminiscente comprende
- una fase amorfa,
 - una fase cristalina en forma de partículas con estructura de feldespato, y
- 15 - una fase cristalina que comprende uno o más óxidos de los elementos: Er, Gd, Ho, Sm, Ce, Nd, Yb, Tb, Pr, La, Tm y Eu, o combinaciones de los mismos.
12. Una pieza cerámica esmaltada, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición luminiscente comprende partículas cristalinas que comprenden óxido de europio.
- 20 13. Una pieza cerámica esmaltada, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las cristalizaciones con estructura de feldespato tienen una morfología dual con partículas de tamaño entre 1 y 12 μm y partículas de un tamaño del orden de nanómetros, con un límite de <500 nm.
- 25 14. Una pieza cerámica esmaltada, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las cristalizaciones con estructura de feldespato tienen estructura de plagioclasas, preferiblemente tienen estructura cristalina de albita, oligoclasa, andesina, labradorita, banalsita, bytownita, anortita o combinaciones de ellas.
- 30 15. Una pieza cerámica esmaltada, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición luminiscente está dispuesta en la pieza cerámica de tal modo que tiene la forma de un patrón reconocible cuando se ilumina con luz ultravioleta.
16. Una pieza cerámica esmaltada, según la reivindicación anterior, en la que el patrón reconocible está seleccionado entre códigos, textos, símbolos, nombres, logotipos,

marcas, firmas números, enlace a una página web, una figura decorativa, un grafismo y una textura.

17. Una pieza cerámica esmaltada según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición luminiscente tiene un gramaje de entre 10 y 90 gramos/m².

5 18. Una pieza cerámica esmaltada, según la reivindicación anterior, seleccionada entre un azulejo y una baldosa.

19. Un procedimiento para obtener la pieza cerámica esmaltada, definida en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

- 10 a) homogeneización de una mezcla precursora de la composición luminiscente mediante molienda húmeda;
- b) secado de la composición homogeneizada obtenida en la etapa a);
- c) tamizado del producto obtenido en la etapa b);
- d) tratamiento térmico en atmósfera de aire del producto obtenido en la etapa c); obteniendo una composición luminiscente precursora
- 15 e) molturación para acondicionamiento del tamaño de partícula de la composición luminiscente precursora obtenida en la etapa d);
- f) formación de una tinta cerámica con la composición luminiscente precursora resultante de la etapa e),
- g) decoración de una pieza cerámica en verde con la tinta cerámica de la etapa f); y
- 20 h) cocción de la pieza cerámica que comprende la composición luminiscente, dando lugar a la pieza esmaltada.

20. Un procedimiento, según la reivindicación 19, en el que en la etapa a) se utilizan partículas de material de partida del óxido de lantánido con un tamaño tal que el valor de d₅₀ está comprendido entre 1±0,5 µm y 12±1 µm.

25

21. Un procedimiento, según la reivindicación 19, en el que la etapa g) comprende:

- depositar en verde la tinta cerámica obtenida en la etapa f) del procedimiento:
 - directamente sobre el soporte cerámico en verde de la pieza cerámica, o
 - 30 - sobre una primera capa de esmalte depositada sobre el soporte cerámico en verde o

- sobre una capa de esmalte depositada sobre una capa de engobe depositada sobre el soporte cerámico en verde.

22. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en el que la etapa g) se realiza mediante un método seleccionado entre impresión planográfica, impresión por huecograbado e impresión digital.

23. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 19 a 22, en el que la etapa h) comprende:

- realizar un tratamiento térmico de la pieza resultante de la etapa g), a una temperatura de cocción entre 1100 y 1240 °C.

10

24. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 19 a 23, en el que la etapa h) comprende realizar un tratamiento térmico que comprende realizar un ciclo térmico con una duración total de entre 45 minutos a 120 minutos con un tiempo de estancia a la temperatura máxima de tratamiento entre 6 minutos y 6 minutos.

15

25. Una composición luminiscente precursora obtenida mediante el procedimiento que comprende:

a) homogeneización de una mezcla precursora de la composición luminiscente mediante molienda húmeda;

20 b) secado de la composición homogeneizada obtenida en la etapa a);

c) tamizado del producto obtenido en la etapa b);

d) tratamiento térmico en atmósfera de aire del producto obtenido en la etapa c); obteniendo una composición luminiscente precursora

que corresponde a las etapas a) a d) definidas en la reivindicación 19, y

25 tal que la composición comprende:

- cristalizaciones con estructura de feldespatos;
- una fase vítrea; y
- partículas cristalinas de uno o más óxidos de lantánido.

30 26. Una composición luminiscente precursora según la reivindicación 25, en la que las partículas cristalinas de óxido de lantánido están dispuestas en la composición luminiscente fuera de la red de cristalizaciones con estructura de feldespatos en una

- proporción de óxido de lantánido respecto al total de óxido de lantánido tal, que bajo exposición a luz UV la composición produce una señal de luminiscencia de una intensidad de al menos 10^4 , para una superficie de 2 cm^2 , en comparación a la señal luminiscente del polvo de óxido de lantánido de partida -medido en unidades arbitrarias y con las mismas condiciones de medida-
- 5
27. Una composición luminiscente precursora según la reivindicación 25 o 26, obtenida a través de las etapas a) a d) del procedimiento definido en la reivindicación 19.
28. Una tinta que comprende la composición luminiscente precursora definida en una de las reivindicaciones 25 a 27.
- 10 29. Uso de la composición luminiscente obtenida en la etapa h) de la reivindicación 19, para la autenticación o lucha contra la falsificación de documentos de seguridad, artículos de seguridad y objetos de valor.
30. Uso de la composición luminiscente para generar:
- 15 - efectos de doble decoración solo visible con luz UV para espacios públicos
- textos o símbolos,
- nombre, logotipos, marcas y/o identidad de empresas.
- códigos QR o códigos de barra,
- firma de artista, número de serie o marca de autor de una colección de piezas
- 20 cerámicas

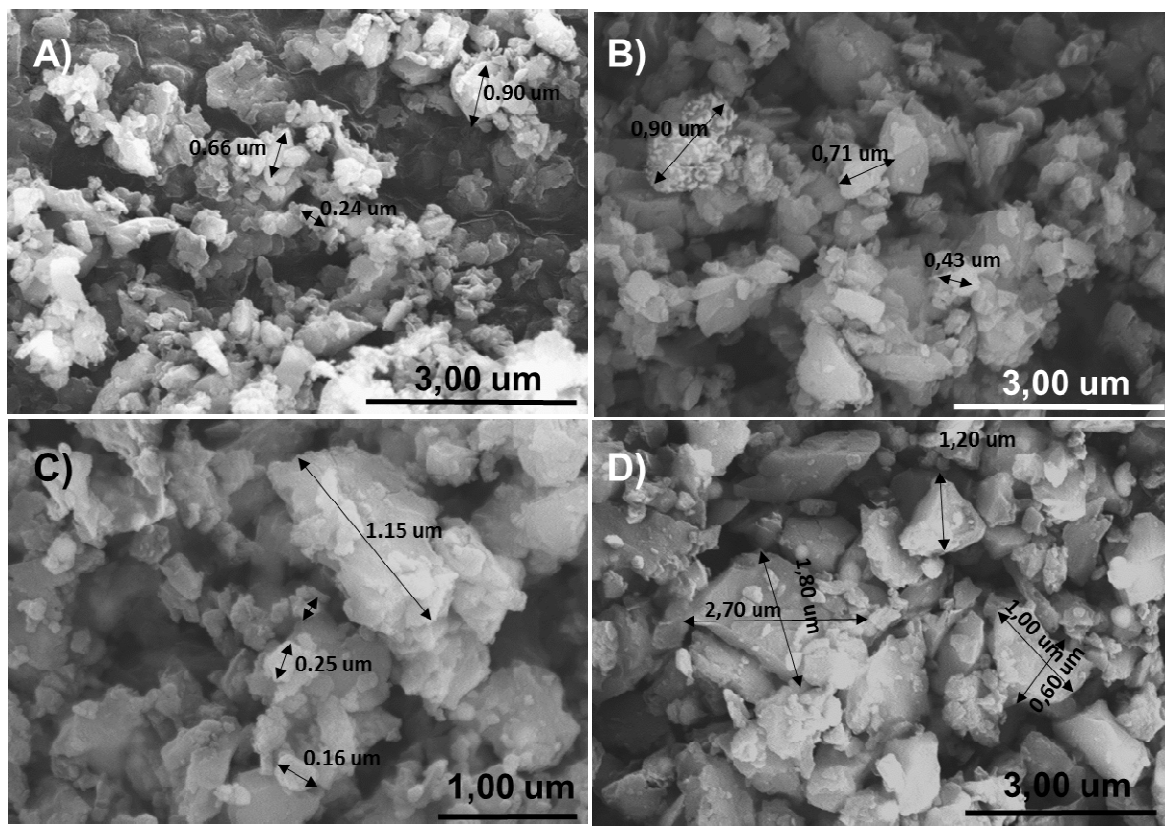


Fig. 1

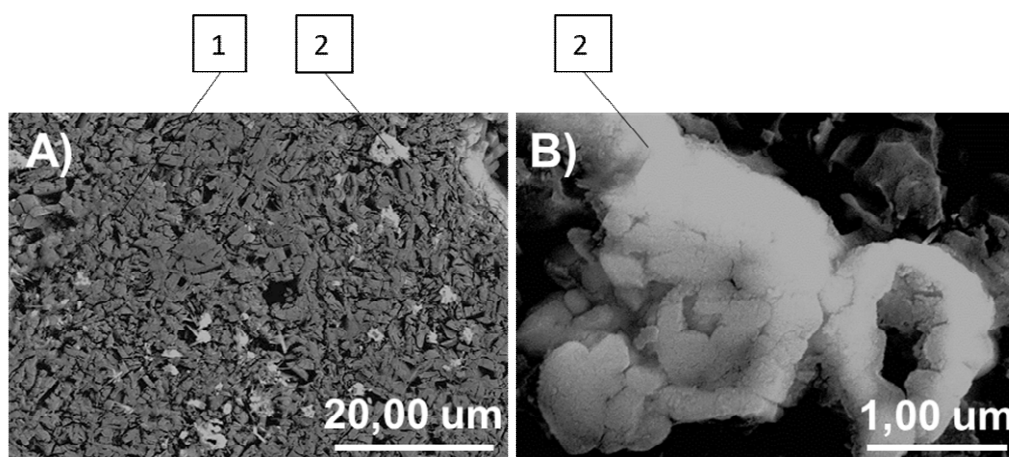


Fig. 2

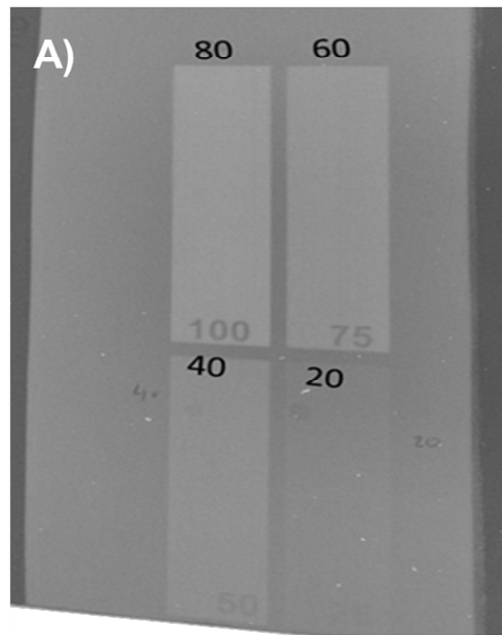


Fig. 3

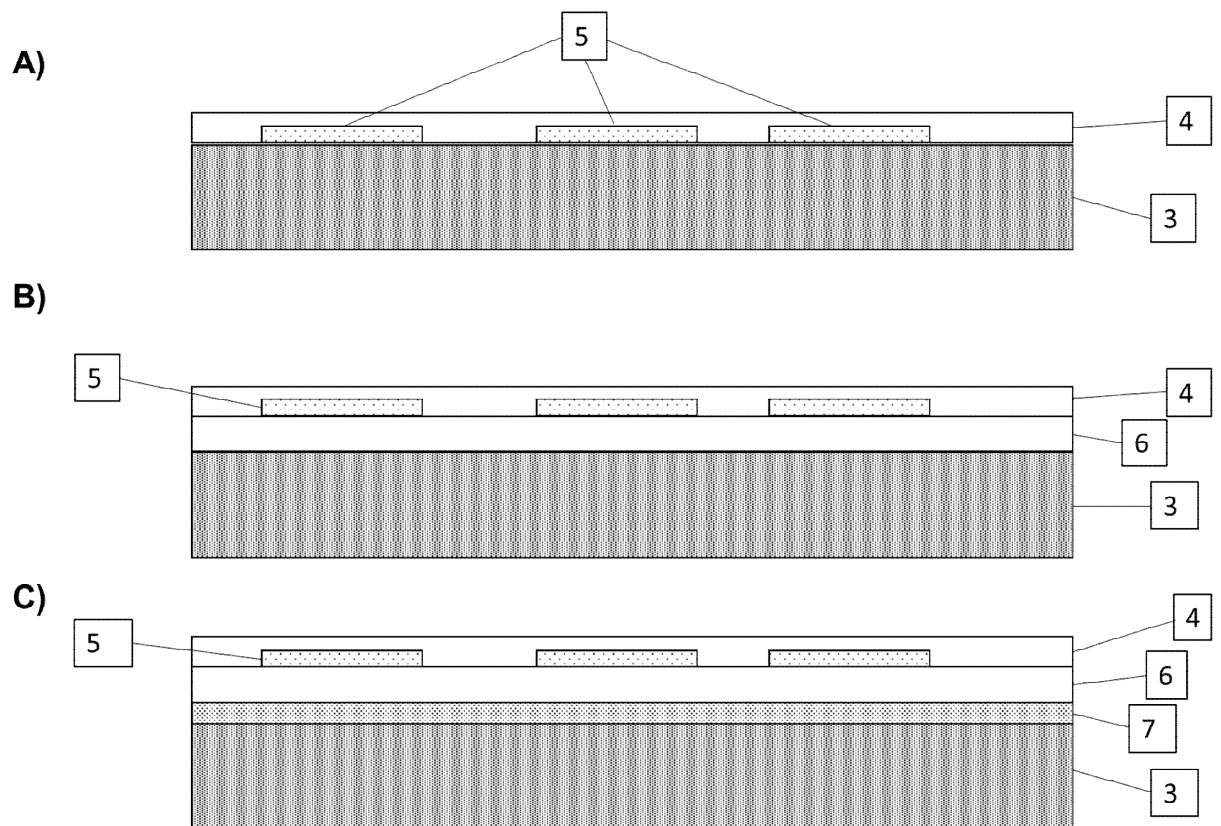


Fig. 4

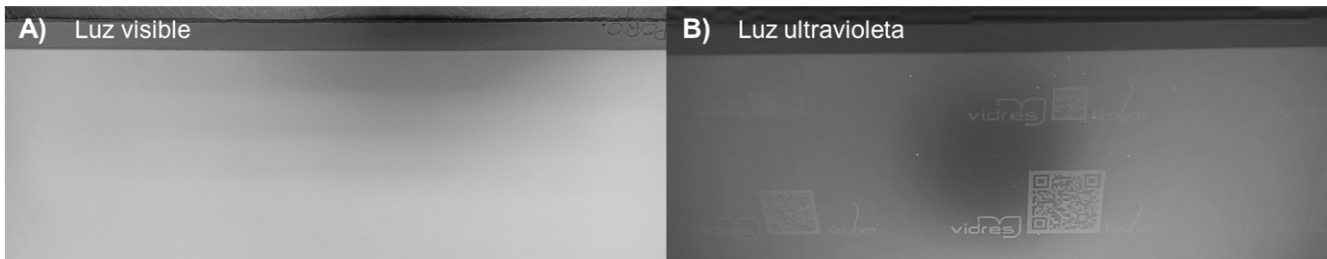


Fig. 5

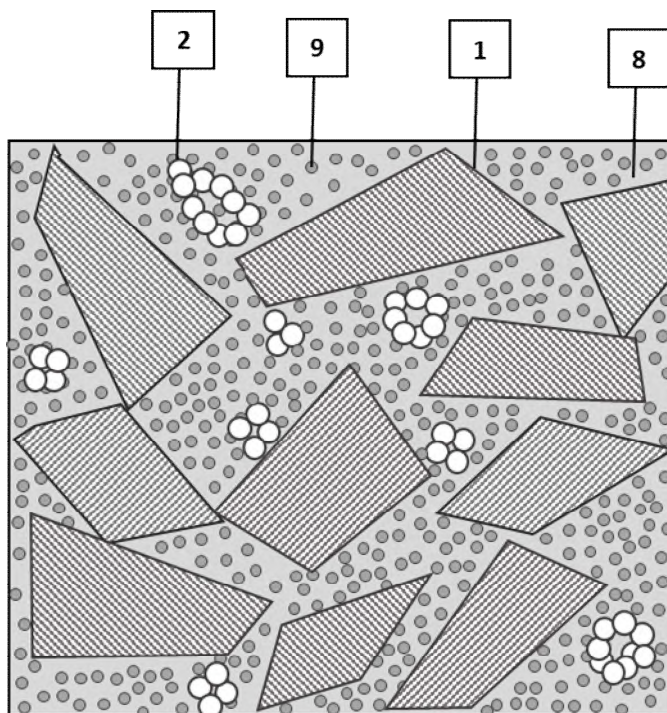


Fig. 6