



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 567**

51 Int. Cl.:
C04B 41/87 (2006.01)
C04B 41/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02015182 .5**
86 Fecha de presentación : **27.05.1998**
87 Número de publicación de la solicitud: **1264811**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.12.2002**

54 Título: **Producto colorante líquido para decorar baldosas o azulejos cerámicos.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **Smaltochimica S.p.A.**
nº 52, Via Crociale
41040 Spezzano di Fiorano Modenese, MO, IT

72 Inventor/es: **Tognetti, Mauro;**
Piccinini, Ivano y
Burgoni, Maurizio

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 269 567 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producto colorante líquido para decorar baldosas o azulejos cerámicos.

5 La técnica conocida abarca procesos de impresión para reproducir imágenes sobre baldosas o azulejos cerámicos, los cuales incluyen la impresión serigráfica, impresión directa, impresión en huecograbado, etc. según los cuales se distribuye una capa de polvos colorantes sobre la superficie superior esmaltada de la misma baldosa o azulejo. Las tintas conocidas para la decoración de cerámica generalmente se componen de una fase sólida, constituida por polvos colorantes vítreos y por una fase líquida incolora y relativamente viscosa sin sustancias orgánicas tales como, 10 en particular, metales y óxidos.

El polvo es la sustancia que, debido al efecto del proceso de cocción, vitrifica el esmalte, creando una imagen, sobre la baldosa o azulejo, compuesta por uno o varios colores en correspondencia de las zonas donde se ha aplicado.

15 Durante el proceso de impresión, la fase líquida esencialmente actúa como un medio de transporte de los polvos vítreos. La fase líquida generalmente comprende una mezcla de agua y al menos otro componente orgánico humectante (por ejemplo un glicol) que favorece la dispersión de los polvos por todo el líquido y mejora la estabilidad del compuesto.

20 La presente invención, por ejemplo a través de una simple aplicación serigráfica (rodillo o directo), permite una realización simultánea, sobre una superficie de una baldosa o azulejo esmaltado, de un diseño y una coloración de toda o casi toda la superficie esmaltada.

25 En otro proceso conocido para decorar azulejos o baldosas de gres porcelanado, se distribuye un producto colorante líquido sobre la superficie superior no esmaltada de una base de una baldosa o azulejo de gres porcelanado. El colorante generalmente está constituido por una solución espesa con sales cromofóricas metalorgánicas. Este proceso conocido se basa sobre la absorción y penetración del producto colorante dentro de la masa de la base de la baldosa o azulejo cerámico, que luego se somete a cocción y pulido.

30 Al respecto, la patente de invención DE 3.109.927-A describe la manera de proporcionar efectos porfiríticos o similares a materiales cerámicos, aplicando a dichos materiales una o varias mezclas colorantes estables y luego secando y cocinando el producto coloreado obtenido. La patente de invención DE 3.109.927-A no describe la migración del color sobre la superficie cerámica antes del secado y cocido para obtener una especie de efecto tipo acuarela.

35 La presente invención pone a disposición un producto colorante líquido que es sumamente adecuado para realizar decoraciones agradables estéticamente sobre baldosas o azulejos cerámicos y que puede proporcionar efectos ornamentales interesantes e innovadores con respecto a los de la técnica conocida.

40 Este objetivo y aún otros se logran en su totalidad mediante la presente invención tal como está caracterizada por las reivindicaciones que están más adelante.

Otras características y ventajas de presente invención se pondrán aún más de manifiesto a partir de la descripción detallada que sigue de una realización preferida pero no exclusiva de la presente invención.

45 Sigue una descripción de un proceso para usar el producto de la presente invención en la decoración de una base cerámica configurada tipo losa. La base cerámica puede ser de cualquier tipo, tal como por ejemplo una baldosa o azulejo obtenido a partir de un proceso de monococción o de cocción doble, una baldosa o azulejo de gres porcelanado o una baldosa o azulejo monoporoso, etc.

50 El proceso incluye las siguientes etapas:

1) formación sobre la superficie superior esmaltada y no vitrificada de una baldosa o azulejo de una superficie impermeable o semiimpermeable, por medio de la aplicación de una capa continua y aislante de un adecuado material impermeable o semiimpermeable;

55 2) aplicación sobre la superficie impermeable o semiimpermeable, y en zonas predeterminadas de la misma, y con la finalidad de formar una decoración sobre la misma, de otra capa de una mezcla que incluye al menos sales cromofóricas suspendidas en un medio líquido;

60 3) humectación de la decoración con una cantidad determinada de líquido, para provocar desplazamientos sobre la superficie superior de la baldosa o azulejo de las sales cromofóricas que se hallan en la misma decoración;

4) secado y cocido del producto obtenido de esta manera.

65 Sigue una descripción detallada de la realización de baldosas o azulejos monoporosos siguiendo el proceso de la presente invención.

ES 2 269 567 T3

Antes de aplicar la capa impermeable, como se ha descrito en la etapa número 1) de arriba, para depositar una capa de fondo se distribuye una primera capa de esmalte arriba de la superficie superior de la baldosa o azulejo. Luego se efectúa otra aplicación de esmalte transparente brillante.

5 La superficie esmaltada obtenida de esta manera se puede decorar con una o varias aplicaciones de impresión serigráfica, usando tintas del tipo conocido compuestas por polvos colorantes y un medio tradicional.

Posteriormente se lleva a cabo la etapa 1), en la cual se usa un aerógrafo para pulverizar una capa impermeable y aislante de manera de obtener un recubrimiento continuo y uniforme. Este recubrimiento puede estar formado por un material a base de vinilo (por ejemplo CERASOL P25 diluido con agua en una proporción de 1:3), un material a base de silicona (por ejemplo DS 22 diluido en una proporción de 1:1 a 1:3) u otro tipo. Es preferible formar una capa constituida por una película delgada y continua que recubra toda la superficie superior de la base de la baldosa o azulejo. A título puramente ejemplificador, por cada 20x25 cm de baldosa o azulejo se pueden usar 3 o 4 gramos de material impermeabilizante.

15 La capa aislante, impermeable o semiimpermeable, se puede realizar por medio de la aplicación de un esmalte que tiene un aditivo impermeabilizante.

En la etapa 2), se realiza una decoración sobre el revestimiento impermeable, la cual decoración se realiza usando una mezcla compuesta por un producto colorante líquido y polvos cerámicos. El colorante líquido preferentemente es el producto que se describirá a continuación. Los polvos cerámicos generalmente son vítreos con el agregado de óxidos colorantes. La preparación de la mezcla colorante incluye etapas de homogeneización y refinación, usando metodologías conocidas.

25 La decoración se puede aplicar usando procesos de impresión conocidos, tales como por ejemplo impresión serigráfica, impresión directa, impresión en huecograbado, etc.

En esta etapa la capa impermeable tiene la función de aislar el material subyacente -que en este caso comprende la superficie esmaltada distribuida antes de la etapa 1)- con respecto a la decoración, al menos hasta el cocido.

30 En la etapa 2) se pueden aplicar varias decoraciones, una detrás de la otra, sobre la base de la baldosa o azulejo, dispuestas yuxtapuestas o incluso superpuestas, lo cual podría requerir el uso de adecuados procesos de secado.

35 En la etapa 3) se pulveriza un líquido sobre la superficie decorada de la baldosa o azulejo, de manera de humedecer la decoración. El líquido puede ser, por ejemplo, agua o una mezcla de agua y CMC, almidones, glicoles y agentes surfactantes.

40 El líquido distribuido sobre la baldosa o azulejo que se está procesando humedece la decoración aplicada con anterioridad, provocando el movimiento de una parte de la misma decoración. En otros términos, el líquido provoca una especie de "corrimiento" de la decoración depositada sobre la capa impermeable, y arrastra consigo (al menos parcialmente) las sales cromofóricas contenidas en la parte líquida de la decoración.

45 Las sales cromofóricas, por efecto de la acción de corrimiento del líquido pulverizado, se desplazan de la zona original de depósito y, de esta manera, se esparcen de manera más o menos aleatoria sobre la superficie esmaltada de la baldosa o azulejo. La cantidad de líquido humectante aplicada sobre la baldosa o azulejo puede ser, por ejemplo, de 3 a 5 gramos por cada baldosa o azulejo de 20x25 cm.

50 Después de la etapa 3) y antes de la etapa 4) puede haber una etapa intermedia en la cual se sopla aire sobre la superficie superior de la baldosa o azulejo. El aire soplado quita el exceso de líquido previamente esparcido pero todavía sobre la superficie de la baldosa o azulejo. Esta operación contribuye a correr aún más las sales cromofóricas sobre la superficie de la baldosa o azulejo y, por ende, a esparcir aún más los colores.

55 En la etapa 4), la baldosa o azulejo se seca en un horno de secado y luego se cuece, siguiendo metodologías conocidas.

La operación de secado elimina la humedad que hay en la superficie esmaltada y detiene el movimiento de las sales. En la etapa 4), las sales cromofóricas se fijan en la posición que alcanzaron por efecto de las acciones previas de lavado y soplado.

60 La superficie decorada se modifica de manera evidente debido al efecto del fenómeno de corrimiento del color antes descrito, provocado principalmente por el movimiento de las sales cromofóricas de la zona donde se aplicó la decoración en un primer momento hasta las zonas circunstantes. La decoración que se obtiene después del lavado y soplado, y posterior cocido, está caracterizada por aureolas, zonas moteadas y claroscuros.

65 Concretamente, la solución de sales colorantes, que ha sido dispersada por efecto de la acción humectante y de soplado de la superficie esmaltada de la baldosa o azulejo, determina una especie de efecto tipo acuarela, estéticamente muy agradable.

ES 2 269 567 T3

Para obtener este efecto, un papel importante lo ha jugado la superficie impermeable o semiimpermeable de la baldosa o azulejo, hecha antes de la deposición de la decoración que comprende las sales cromofóricas. En efecto, durante la etapa 3), la etapa de "lavado" y "corrimiento", las sales colorantes presentes en la composición de decoración pueden migrar con suma facilidad y difundirse sobre la superficie de la baldosa o azulejo.

Otra ventaja de este proceso consiste en el hecho de otorgar un efecto de profundidad en perspectiva de la decoración, dado por la superposición de la decoración superior sobre la decoración inferior, de existir.

Sigue una descripción del líquido colorante, que contiene sales cromofóricas, adecuado para ser usado en la presente invención. El producto líquido es sumamente adecuado para ser usado con el proceso descrito con anterioridad.

Un objetivo de la presente invención es un producto colorante líquido que incluye al menos las siguientes sustancias, mezcladas entre sí:

- desde un mínimo del 5% hasta un máximo del 60% del peso de una solución acuosa saturada de al menos una sal metalorgánica, de acción cromofórica;

- desde un mínimo del 5% hasta un máximo del 50% del peso de una sustancia orgánica de acción humectante seleccionada del grupo compuesto por derivados de glicoles;

- desde un mínimo del 20% hasta un máximo del 90% del peso de un disolvente, que es agua;

- desde un mínimo del 0,2% hasta un máximo del 5% del peso de una resina sintética soluble en agua de acción lubricante seleccionada a partir del grupo compuesto por hidroxietilcelulosas.

Preferentemente, dichos derivados de glicoles se seleccionan a partir de un glicol, un poliglicol, una glicerina o una mezcla de los mismos.

Preferentemente, dicho disolvente acuoso se agrega con alcohol o glicol etílico.

Preferentemente, dicha resina sintética soluble en agua de acción lubricante es hidroxietilcelulosa en un contenido del 1% del peso.

En otra realización, el producto de la presente invención, según la descripción anterior, además comprende al menos uno de los siguientes aditivos:

- una resina sintética soluble en agua que tiene una acción espesante y de suspensión, en un porcentaje del peso comprendido entre 0,1% y 5%;

- una resina sintética soluble en agua de acción fijadora, en un porcentaje del peso comprendido entre 0,1 y 5%;

- una resina sintética retenedora de líquido, en un porcentaje del peso comprendido entre 0,1 y 5%.

En otra realización, el producto de la presente invención, según la descripción anterior, además comprende polvos cerámicos.

El líquido colorante de la presente invención se puede mezclar con polvos cerámicos vítreos para obtener una mezcla destinada a ser depositada sobre una base cerámica, generalmente usando metodologías conocidas de impresión, de manera de producir una decoración coloreada.

Una característica importante del producto es que puede actuar sea como un medio líquido en la preparación de tintas para la impresión sobre baldosas o azulejos cerámicos, sea como un agente cromofórico para modificar la coloración de las superficies con las cuales entra en contacto.

En otro método de uso, el producto se puede aplicar directamente sobre la superficie de la baldosa o azulejo, es decir sin ninguna mezcla preliminar con polvos cerámicos, obteniendo efectos ornamentales sumamente atrayentes.

En otros términos, sobre la base cerámica se pueden obtener imágenes decorativas incluso depositando el mismo colorante sobre el soporte, sin tener que mezclarlo previamente con polvos cerámicos.

En tal caso es preferible elegir una composición del colorante en virtud de la cual el producto sea más fluido y menos viscoso con respecto al caso que se acaba de describir. De esta manera, por ejemplo, el producto se podría aplicar por pulverización.

Otro uso posible del producto líquido de la presente invención podría ser agregar al mismo una determinada cantidad de espesante (por ejemplo, la misma sustancia de la etapa e) descrita abajo), para formar una pasta de cierta consistencia. Luego esta pasta se podría usar sobre una base cerámica para realizar decoraciones.

ES 2 269 567 T3

La pasta se deposita sobre la superficie superior del soporte usando medios del tipo conocido. Esos medios pueden comprender, según el tipo de proceso de impresión a usar, una rejilla serigráfica, un rodillo de impresión en huecografado u otro dispositivo.

5 En los dos casos precedentes, donde el producto se usa solo y donde el producto se usa con el agregado de un agente espesante, antes de aplicar la decoración, se distribuye un revestimiento de fondo de esmalte sobre la superficie superior de la base de la baldosa o azulejo, sobre el cual luego se aplica un revestimiento continuo e impermeable, con la finalidad de formar una superficie impermeable para impedir (o al menos dificultar) la penetración y absorción de las sales cromofóricas dentro del cuerpo de la baldosa o azulejo.

10 La decoración se deposita sobre la superficie impermeable y después se humecta para luego, si se quisiera, soplarla, como se ha descrito con anterioridad.

15 A continuación sigue una descripción de un ejemplo del producto líquido adecuado para ser usado en la presente invención, el cual comprende una mezcla de las siguientes sustancias:

20 a) una sustancia orgánica humectante, seleccionada del grupo compuesto por derivados de glicol, elegidos por ejemplo a partir de un glicol, un poliglicol, una glicerina o una mezcla de los mismos. Esta sustancia se halla en el producto en un porcentaje del peso desde un mínimo del 5% hasta un máximo del 50%. La sustancia a) favorece la dispersión de los polvos cerámicos durante la fase líquida de la mezcla usada para la impresión de la decoración.

25 b) Una solución acuosa saturada de una o varias sales metalorgánicas, de acción cromofórica, presente en el producto en un porcentaje del peso desde un mínimo del 5% hasta un máximo del 60%. Los porcentajes mencionados con anterioridad se refieren a una solución acuosa saturada de sales cromofóricas.

30 c) Un disolvente, presente en el producto en un porcentaje del peso desde un mínimo del 20% hasta un máximo del 90%. El disolvente está constituido por agua, con el eventual agregado de una sustancia (por ejemplo alcohol o glicol etílico) capaz de acelerar el secado y la evaporación.

35 d) Una sustancia lubricante, que se compone de una resina sintética soluble en agua, cuyo contenido, expresado en porcentaje del peso, está comprendido entre 0,2% y 5%. Los porcentajes se refieren a la sustancia seca, no diluida en agua. La sustancia lubricante tiene el cometido de mejorar la fluidez, que mejora su paso a través de, por ejemplo, una rejilla serigráfica.

40 e) Un agente espesante y de suspensión, que se compone de una resina sintética soluble en agua, cuyo contenido en porcentaje del peso está comprendido entre 0,1 y 5%. Los porcentajes se refieren a la sustancia en estado seco. La sustancia puede estar constituida, por ejemplo, por una resina orgánica soluble en agua que tiene un alto peso molecular. De todos modos, se podría utilizar un compuesto orgánico o uno inorgánico. El agente espesante y de suspensión sirve en particular para obtener un correcto grado de cohesión entre la fase líquida (es decir, el producto colorante) y los sólidos (es decir, los polvos cerámicos). El agente espesante y de suspensión también permite una considerable reducción del riesgo de separación y/o decantación de los polvos cerámicos que se hallan en la mezcla.

45 f) Una sustancia fijadora, que se compone de una resina sintética soluble en agua, cuyo contenido, expresado en términos de porcentaje del peso, está comprendido entre 0,1 y 5%. Los porcentajes se refieren a la sustancia en estado seco. La sustancia fijadora se agrega al producto especialmente cuando se debe realizar más de una decoración. La sustancia fijadora es sumamente útil para fijar la decoración aplicada y para impedir que la misma sufra algún daño.

50 g) Una sustancia capaz de realizar una acción de retención de líquido, es decir de retener y liberar gradualmente un líquido. Esta sustancia es una resina sintética, cuyo contenido, en porcentaje del peso, está comprendido entre 0,1 y 5%. Los porcentajes se refieren a la sustancia en estado sólido. Esta sustancia sirve en particular para regular la liberación de sales cromofóricas durante la antes mencionada etapa 3) de humectación o lavado de la decoración.

55 Sigue un ejemplo de formulación (expresado en porcentaje de peso).

	a) derivado de glicol = DIETHYLENE GLYCOL	30
	b) solución acuosa saturada de sales cromofóricas	30
60	c) disolvente = AGUA	35
	d) sustancia lubricante = NATROSOL 250 HR	1
	e) sustancia espesante = METHOCEL J 20	0,2
	f) sustancia fijadora = TYLOSE C 30	0,8
65	g) sustancia de retención = COATEX RT 2	3

Sigue la descripción de un método preferido para la preparación del colorante de la invención.

ES 2 269 567 T3

En primer lugar se introduce el disolvente (agua) dentro de un mezclador con palas. Luego se agregan las varias resinas sintéticas, manteniendo las palas en movimiento. Preferentemente, en primer lugar se agrega la resina que tiene la menor acción espesante, luego, en secuencia ordenada, las resinas de acción espesante de orden creciente.

5 Una vez disueltas completamente las distintas resinas (después de aproximadamente dos horas, pero seguramente más de dos horas), se agrega el agente humectante (es decir la sustancia descrita en el punto a)) y se sigue mezclando hasta considerar la mezcla homogénea y con consistencia de melaza.

10 Finalmente se introduce la solución cromofórica (es decir, la sustancia del punto b)); esta operación se debe realizar lentamente, con las palas en movimiento, hasta que el complejo de sales colorantes se haya amalgamado perfectamente con la mezcla de resinas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 269 567 T3

REIVINDICACIONES

1. Producto colorante líquido que comprende al menos las siguientes sustancias, mezcladas entre sí:

5 - desde un mínimo del 5% hasta un máximo del 60% del peso de una solución acuosa saturada de al menos una sal metalorgánica, de acción cromofórica;

10 - desde un mínimo del 5% hasta un máximo del 50% del peso de una sustancia orgánica de acción humectante seleccionada del grupo que se compone de derivados de glicoles;

- desde un mínimo del 20% hasta un máximo del 90% del peso, de agua;

15 - desde un mínimo del 0,2% hasta un máximo del 5% de peso de una resina sintética soluble en agua de acción lubricante seleccionada a partir del grupo que se compone de hidroxietilcelulosas.

2. Producto según la reivindicación 1, donde dichos derivados de glicoles se seleccionan a partir de un glicol, un poliglicol, una glicerina o una mezcla de los mismos.

20 3. Producto según la reivindicación 1, donde dicha agua se agrega con alcohol o glicol etílico.

4. Producto según la reivindicación 1, donde dicha resina sintética soluble en agua de acción lubricante es hidroxietilcelulosa en una cantidad porcentual del 1% del peso.

25 5. Producto según una cualquiera de las precedentes reivindica de 1 a 4, que además comprende al menos uno de los siguientes aditivos:

- una resina sintética soluble en agua que tiene una acción espesante y de suspensión, en un porcentaje del peso comprendido entre 0,1 y 5%;

30 - una resina sintética soluble en agua de acción fijadora, en un porcentaje del peso comprendido entre 0,1 y 5%;

- una resina sintética de retención de líquido, en un porcentaje del peso comprendido entre 0,1 y 5%.

35 6. Producto según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones de 1 a 5, que además comprende polvos cerámicos.

7. Proceso para la preparación de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende las etapas de:

40 - introducción de dicho disolvente dentro de un mezclador con palas;

- agregado dentro de dicho mezclador de las varias resinas sintéticas;

45 - agregado dentro de dicho mezclador de dicho agente humectante seleccionado del grupo que se compone de derivados de glicol;

- agregado dentro de dicho mezclador de dicha solución de sales cromofóricas metalorgánicas.

50 8. Proceso según la reivindicación 7, en el cual el agregado de las varias resinas sintéticas se realiza agregando primero la resina que tiene la menor acción espesante y luego, en secuencia ordenada, las resinas de acción espesante cada vez más elevada.

55 9. Proceso según la reivindicación 8, en el cual dicho agregado se realiza manteniendo las palas en movimiento hasta que las varias resinas se hayan disuelto en su totalidad.

10. Proceso según la reivindicación 7, en el cual después de haber agregado dicho agente humectante, se sigue mezclando hasta que la mezcla haya tomado una consistencia homogénea y de melaza.

60 11. Proceso según la reivindicación 7, en el cual dicho agregado de dicha solución cromofórica se realiza lentamente, mezclando continuamente hasta que el complejo de sal colorante haya sido amalgamado con la mezcla de resinas.

65 12. Uso de uno de los productos según las reivindicaciones de 1 a 6 para la decoración de baldosas o azulejos cerámicos.