

Int. Cl.: C23C//C03C



400128

~~SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE _____
SUBCLASE _____~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DR. ERWIN W. WARTENBERG.

RESIDENCIA: Brunnenwiesen 6, 7000 STUTTGART-71

Alemania,

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER RECU-
BRIMIENTOS DE LUSTRE DE COLOR SOBRE
CUERPOS DE PORCELANA, CERAMICA, VI-
DRIO O SIMILARES.

Prioridad: Patente alemana nº P 21 08 849.3 del 25.2.71.

MGS.-

**POOR
QUALITY**

400128

24



1
5
10
15
20
25
30

Los vidriados pintados de lustre conocidos, prácticamente aprovechables, sobre cuerpos de porcelana, cerámica o vidrio, tienen que contener metales nobles, para producir el característico efecto de lustre. En la elaboración de estos vidriados de lustre se aplican sobre una base las llamadas pinturas de lustre, y a continuación se recuecen durante bastante tiempo en hornos de mufla a temperaturas de aproximadamente 500° C. Las pinturas de lustre se obtienen transformando compuestos metálicos apropiados, por ejemplo, nitratos, en resinatos metálicos orgánicos. Estos se disuelven en aceites etéreos y, agregando un fundente, se aplican sobre la base en forma de masa extensible con pincel. En el proceso de cocción se queman los componentes orgánicos contenidos en la pintura de lustre, actuando parcialmente en forma reductora sobre los compuestos metálicos, con lo que únicamente los metales nobles son reducidos a metal, originando el brillo de lustre, mientras que el fundente y los óxidos metálicos, por ejemplo, los óxidos de hierro, proporcionan el efecto de color y la adherencia del vidriado sobre la superficie.

Los vidriados de lustre conocidos adolecen de inconvenientes considerables, de modo que todavía no han encontrado aceptación en amplios campos de la técnica de la porcelana, de la cerámica o del vidrio. Debido al inevitable empleo de compuestos de metales nobles -sin estos metales nobles resultan embotados y poco vistosos los lustres producidos- son hasta ahora caros los vidriados de lustre. Asimismo es un proceso costoso la cocción de las pinturas de lustre. Los vidriados de lustre conocidos son a su vez poco estables químicamente, a saber, sobre todo frente a álcalis.

400128



1972

1

El invento parte del problema de hallar remedio a las deficiencias de los vidriados de lustre conocidos y proporcionar recubrimientos colorantes equivalentes por lo menos a los vidriados de lustre sobre substratos con poder reflexivo tales como, por ejemplo, esmalte, porcelana, cerámica, vidrio, metales pulidos o similares, semejándose estos recubrimientos colorantes en su aspecto a los vidriados de lustre conocidos, a base de metales nobles, pero siendo frente a éstos considerablemente más estables químicamente, más resistentes mecánicamente y, sobre todo, más sencillos y baratos en su elaboración.

5

10

15

El problema se resuelve conforme al invento, por el hecho de que sobre la superficie del substrato se aplica un recubrimiento homogéneo en forma de capas delgadas, consistente en al menos un metal existente en varias valencias, y óxidos de dicho metal, y porque en este recubrimiento se provocan efectos permanentes de color mediante un siguiente tratamiento térmico.

20

25

La aplicación del recubrimiento puede realizarse, conforme al invento, mediante metalizado por alto vacío, pulverización catódica del correspondiente metal en oxígeno, proyección, inmersión o similares. En el curso del tratamiento térmico, los substratos portadores del recubrimiento no necesitan ser calentados nada más que durante corto tiempo a aproximadamente 400 a 600° C. Como metales son apropiados sobre todo el hierro y el cobre, de los que, según la clase del tratamiento térmico, se pueden obtener prácticamente todos los colores, desde el violeta, azul, pasando por el verde, amarillo, naranja y rojo, inclusive efectos de brillo metálico de oro y plata.

30



1 Ventajas sustanciales del invento estriban en que los
recubrimientos de lustre obtenidos, a pesar de las bajas
temperaturas de trabajo aplicables, son sorprendentemente más
estables química y mecánicamente que los vidriados de lustre
5 tradicionales. Los recubrimientos de lustre conforme al in-
vento son, por ejemplo y tal como se ha demostrado en ensa-
yos de varios días de duración, resistentes a los lavados
en lavavajillas, por lo que pueden ser aplicados, por ejem-
plo, en vajillas de uso. Los recubrimientos de lustre obte-
10 nidos de acuerdo con el invento son también frente a los áci-
dos orgánicos contenidos en productos alimenticios, tales
como el ácido láctico, el cítrico y similares, más resisten-
tes que los vidriados de lustre conocidos. Ahora bien, sobre
todo no son atacados los vidriados de lustre conforme al in-
15 vento por lo álcalis, lo que es importante, por ejemplo, en
azulejos de cuarto de baño que, en el uso y la limpieza, en-
tran en contacto con álcalis. Los recubrimientos de lustre
conforme al invento son por lo tanto en muchos aspectos muy
superiores a los vidriados de lustre conocidos.

20 La descripción siguiente servirá, en relación con di-
versos ejemplos de realización, para una mejor explicación
del invento.

El procedimiento conforme al invento consiste fundamen-
talmente en dos procesos: En un proceso primario se aplica
25 sobre la superficie de un cuerpo empleado como substrato,
por ejemplo, de cerámica, vidrio o similares, un recubri-
miento homogéneo en forma de capa delgada, consistente en al
menos un metal existente en varias valencias y óxidos de es-
te metal. En un proceso secundario siguiente se producen en
30 este recubrimiento efectos permanentes de color (pinturas de



1

lustre), mediante un tratamiento térmico.

5

La aplicación en el proceso primario del recubrimiento homogéneo en forma de las conocidas "capas delgadas" físicas, puede realizarse, por ejemplo, mediante metalizado por alto vacío, pulverización catódica del correspondiente metal en oxígeno, proyección o por el procedimiento de inmersión.

10

Fundamentalmente son apropiados todos estos métodos. Están caracterizados, en contraposición a la elaboración tradicional de vidriados de lustre, por el hecho de que se suprime la aplicación a pincel o extensión con rasqueta de una pintura de lustre, lo que ya en sí es un procedimiento complicado. Debido a su sencillez técnica y los resultados buenos conseguibles con él, es preferible el procedimiento de inmersión, a base del cual seguirá explicándose ahora el invento.

15

El sustrato se calienta en el proceso primario hasta una temperatura superior a 200° C, y seguidamente se sumerge en un líquido caldeado, que contiene disueltos en pequeña concentración compuestos metálicos fácilmente descomponibles,

20

por ejemplo, carbonilos u otros compuestos metálicos orgánicos. En torno del sustrato sumergido, calentado a la temperatura indicada, se forma a base del fenómeno de Leidenfrost una envoltura gaseosa, que contiene, tanto moléculas del disolvente, como también moléculas de los compuestos metálicos.

25

Las moléculas de los compuestos metálicos se descomponen por vía pirolítica en la superficie caliente del sustrato, en parte incluyendo las moléculas del disolvente como reactivo, y forman sobre la superficie del sustrato una delgada capa uniforme de una mezcla de metal, fases de óxidos del metal y, eventualmente, fases de carburos de compo-

30

dos del metal y, eventualmente, fases de carburos de compo-



1 sición cambiante. El espesor de la capa es del orden de mag-
nitud de la longitud de onda de la luz. Puede ser regulado
ajustando la concentración de los compuestos metálicos en el
baño de inmersión y/o ajustando la temperatura del substrato
5 que se pretende recubrir. Mientras más moléculas del com-
puesto metálico se encuentran en la envolvente de gas, tanto
mayor es, en una duración constante de inmersión, el espesor
de la capa (dependencia de la concentración). Mientras más
alta es la temperatura del substrato, tanto más tiempo se
10 puede mantener la fase gaseosa en la zona de la superficie
del substrato, y mientras más dura la fase gaseosa, tanto
mayor es el número de moléculas que reaccionan entre sí (de-
pendencia de la temperatura).

15 La regulación del espesor de la capa es esencial, ya
que mediante él se pueden conseguir en el siguiente proceso
secundario efectos de color distintos.

20 Las capas delgadas obtenidas por el procedimiento de
inmersión son de un color pardo oscuro a negro uniforme, a
saber, según el espesor de la capa y la base. Los recubri-
mientos poseen un poder de reflexión relativamente pequeño,
y se adhieren más o menos fuertemente sobre la base. Ahora
bien, la adherencia no es lo suficientemente grande, para
que el recubrimiento sea resistente al rayado. En ácido clor-
hídrico diluido frío es el recubrimiento asimismo soluble.

25 El proceso secundario que sigue para alcanzar el efec-
to de lustre y coloreado propiamente dicho, consiste en vol-
ver a calentar el substrato, provisto del recubrimiento os-
curo producido en el proceso primario. Este nuevo calenta-
miento se puede realizar en un horno eléctrico o empleando
30 quemadores de gas, con o sin ventilador. En el calentamiento

400128 2



1 en un horno se obtiene normalmente una tonalidad uniforme
 por encima de todo el substrato. Empleando quemadores de gas
 resultan tonalidades distintas sobre la superficie del sub-
 5 trato. A diferencia del recubrimiento primario, el recubri-
 miento conseguido en el proceso secundario se caracteriza
 por una mejor adherencia sobre la base y por una mayor esta-
 bilidad química. Así, por ejemplo, es este recubrimiento re-
 sistente a los álcalis y ya no soluble en HCl diluido. Tam-
 poco es atacado por ácidos oxidantes concentrados.

10 Así, por ejemplo, es posible, mediante el empleo de una
 capa de hierro/óxido de hierro obtenida a base de carbonilo
 de hierro, recorrer en el transcurso del tratamiento térmi-
 co del proceso secundario toda la paleta de colores de lus-
 tre, desde el negro, pasando por el azul, el violeta, el
 15 pardo, el verde y el amarillo, hasta el rojo, incluyendo el
 brillo del oro. Los distintos colores son producidos durante
 el calentamiento por procesos redox y transformaciones de
 fases. Los colores son gobernables entre otras cosas, median-
 te variación de la temperatura, del tiempo, así como por me-
 20 dio de agentes redox.

Como recubrimientos de lustre conforme al invento, en
 forma de capas delgadas, son especialmente apropiadas las
 capas de metal/óxido de metal que poseen un alto poder de
 reflexión, tales como óxidos de hierro o de cobre, cuyo po-
 25 der de reflexión en capas delgadas es de casi 50%. Pero
 también capas de óxidos de cobalto, níquel, cromo y molibde-
 no tienen todavía un suficiente poder de reflexión para ori-
 ginar el deseado efecto de lustre.

30 Como compuestos de partida para la formación del recu-
 brimiento de lustre conforme al invento, son apropiados com-

400128 24



1
5
10
15
20
25
30

puestos metálicos orgánicos tales como, por ejemplo, carbonilos metálicos, acetilacetatos y ésteres. Como disolvente se emplean principalmente hidrocarburos halogenados o alcoholes, en los que se disuelven los compuestos metálicos en pequeña concentración (aproximadamente 0,01 a 5 %). Las soluciones se colocan en un recipiente caldeable que, a efectos de evitar pérdidas por evaporación, está provisto de condensador de reflujo. La solución se calienta, por ejemplo, hasta el punto de ebullición, para facilitar la deseada formación de la fase gaseosa, precisa para el metalizado por alto vacío. A continuación se sumerge en el líquido hirviente el sustrato calentado en un horno eléctrico hasta una temperatura de entre aproximadamente 200 y 700° C. El metalizado por alto vacío tiene lugar debajo del nivel del líquido, de la forma descrita más arriba, mediante la formación de una fase gaseosa que envuelve al sustrato. La duración de la fase gaseosa, que es igual al tiempo del metalizado por alto vacío, depende de la temperatura y del grueso de pared del sustrato. En las temperaturas indicadas y gruesos de pared de entre aproximadamente 1 y 5 mm, es del orden de magnitud de 10 hasta 100 segundos. Después de finalizado el proceso de metalizado por alto vacío, el sustrato está recubierto con una capa uniforme negra o parda, cuyo espesor es del orden de magnitud de unos miles de Å.

La capa de recubrimiento primaria se achiere de todos modos tan fuertemente a la base, que no puede ya ser eliminada por agentes de lavar y de fregar corrientes. Por el contrario es soluble fácilmente en ácido clorhídrico diluido.

A continuación tiene lugar en el proceso secundario la formación propiamente dicha del lustre de color, calentando

**POOR
QUALITY**

40012824



1 para ello de distintas maneras el sustrato provisto del
recubrimiento primario. Con ello se producen, principalmen-
te por procesos de oxidación y transformaciones de fases,
mezclas de óxidos de metales con un alto índice de refrac-
5 ción y fuerte reflexión, que originan el deseado efecto de
lustre, similar a un alto brillo metálico de color.

Si se hace discurrir el proceso secundario en un horno
eléctrico a temperatura uniforme, se obtienen recubrimien-
tos de lustre uniformes, de un solo color. Tapando partes
10 del sustrato durante el calentamiento, se consiguen colo-
raciones distintas en la superficie. Mediante calentamiento
con mecheros de gas, por ejemplo, mecheros de Bunsen, resul-
tan sobre la superficie recubierta del sustrato determina-
dos motivos o dibujos, resultando en este caso distintas
15 las tonalidades en las diversas zonas reductoras u oxidantes
de la llama. Mediante la utilización de un mechero se puede
por lo tanto, conforme al invento, ejercer una especie de
pintura a la llama. También aplicando, por ejemplo, troque-
les metálicos caldeados eléctricamente, sobre la superficie
20 recubierta y ligeramente precalentada del sustrato, se pue-
de reproducir un dibujo previsto en el troquel metálico.
También disolviendo parcialmente el recubrimiento primario,
por ejemplo, con ácido clorhídrico diluido, y calentando
a continuación, se pueden producir efectos de dibujos. Asi-
25 mismo por medio de un tratamiento térmico local y dirigido,
por ejemplo, con un rayo laser, se pueden conseguir dibujos
de gran nitidez, por ejemplo, también figuras e inscripcio-
nes.

30 La duración de los procesos primario y secundario confor-
me al invento asciende en total a aproximadamente diez minu-

400128

24



1

tos, siendo por consiguiente bastante inferior al de la técnica convencional del vidriado de lustre, en la que ya tan solo el proceso de cocción requiere por lo general varias horas.

5

Como el proceso de oxidación y la transformación de fases dan comienzo ya a una temperatura relativamente baja, resulta que, en contraposición a la generación clásica del vidriado de lustre, mediante aplicación a pincel y recocado, es posible conseguir una infinidad de distintas transiciones de color y de matizados, que confieren a los productos obtenidos conforme al invento un aspecto inconfundible, que se puede destacar claramente de los vidriados de lustre tradicionales, en cuanto a la combinación de color y brillo.

10

15

El procedimiento de acuerdo con el invento es apropiado, tanto para la producción de piezas sueltas de alto valor artístico, como también para una producción en serie, ya que todas las operaciones pueden discurrir continuamente sobre cintas de montaje. Un atractivo especial del procedimiento conforme al invento estriba en que, a pesar de que se puede proceder de acuerdo con los principios de la producción en serie, se pueden, mediante variaciones gobernadas durante el proceso secundario, producir en cada pieza individual distintos dibujos de color y de forma. Esto se puede conseguir, por ejemplo, por el hecho de que el calentamiento se realiza a través de llamas de gas concentradas, que se mueven constantemente sobre determinadas vías de dibujos, proporcionando cada variación de la vía de dibujos una modificación del decorado. Las variaciones precisas del movimiento de las llamas de gas pueden ser gobernadas, por ejemplo, por vía eléctrica, electrónica, neumática o

20

25

30

400128



24 FEB 1972

1
5
10
15
20
25
30

mecánica, de modo que se puede producir una multitud de piezas individuales similares, pero no idénticas, que están dotadas del carácter de piezas confeccionadas a mano.

A continuación se sigue describiendo el invento a base de algunos ejemplos de realización.

Ejemplo 1

En un horno de mufla eléctrico, caldeado a 600° C, se calienta durante cuatro minutos una vasija de porcelana vidriada, y a continuación se sumerge en un recipiente de inmersión dotado de condensador de reflujo, en el que se encuentra una solución hirviente de pentacarbonilo de hierro en butanol, al uno por ciento. La temperatura de la vasija de porcelana asciende al comienzo del proceso de inmersión a aproximadamente 400° C. En torno de la vasija de porcelana caliente se forma dentro del baño de inmersión una envolvente de gas, que contiene, tanto moléculas de butanol, como también de pentacarbonilo de hierro. Las moléculas de carbonilo se descomponen por vía pirolítica en la superficie de la porcelana y forman una delgada capa uniforme de una mezcla que consiste preponderantemente en hierro y fases de óxidos de hierro de valencia inferior y de composición distinta. Al cabo de 30 segundos ha finalizado el proceso de metalización por alto vacío, después de lo cual se saca la vasija del baño. La capa existente sobre la vasija tiene un espesor de aproximadamente 5000 Å y un color negro. La capa está adherida fuertemente, y no puede ser eliminada mediante agentes de lavado y fregado usuales. En ácido clorhídrico diluido se disuelve rápidamente.

La vasija recubierta con la capa se calienta a continuación durante un minuto en un horno de mufla caldeado a

400128



1 700° C, con lo que la capa originalmente negra pasa a un azul acero de alto poder de reflexión. Durante su estancia en el horno de mufla, la vasija de porcelana alcanza una temperatura de aproximadamente 250° C.

5 Si se calienta la vasija de porcelana otro minuto más en el horno de mufla, entonces se produce una variación del color de la capa hacia el violeta. Al cabo de tres minutos más de tratamiento térmico, el color vira hacia un rojo dorado de alto poder de reflexión, que entonces ya no varía más aunque se siga calentando. A contraposición de las fases oxídicas mixtas de valencia inferior conseguidas por lo pronto, provoca ahora la oxidación al aire existente en el horno de mufla la producción de Fe_2O_3 . En este estado ha alcanzado la vasija una temperatura de aproximadamente 600° C. Después de este tratamiento térmico está el recubrimiento adherido fijamente a la base, no puede ser eliminado mediante un tratamiento basto de fregado mecánico, y es insoluble en ácido clorhídrico diluido.

10 Ejemplo 2

15 En un horno de mufla eléctrico se calienta durante dos minutos una vasija de porcelana a una temperatura de 600° C. La vasija alcanza una temperatura de algo más de 200° C. A continuación se procede en la puesta en práctica del proceso primario, en el que se aplica el recubrimiento en el baño de inmersión, lo mismo que en el ejemplo 1. El espesor de la capa obtenida asciende a aproximadamente 2000 Å, lo que en comparación con el ejemplo 1 es debido al menor calentamiento de la vasija de porcelana.

20 Seguidamente se calienta la vasija durante tres minutos en un horno de mufla a 700° C, con lo que la capa, ori-

25 30



1

ginalmente de color pardo a negro, cambia a un amarillo de gran poder de reflexión, de un parecido notable a un recubrimiento de oro.

Ejemplo 3

5

Una vasija de porcelana se calienta como en el ejemplo 1, y se introduce en un baño de inmersión, en el que se encuentra una solución al 0,5 % de pentacarbonilo de hierro en butanol. Se forma un recubrimiento negro-pardo de hierro/óxido de hierro, de aproximadamente 2000 Å de espesor.

10

La vasija así tratada experimenta a continuación en el proceso secundario el mismo tratamiento térmico que en el ejemplo 2. Resulta el mismo recubrimiento amarillo oro que en el ejemplo 2.

Ejemplo 4

15

Una placa de vidrio se calienta durante cinco minutos en un horno a 700° C, y después se introduce en un baño de inmersión con pentacarbonilo al dos por ciento. Por el proceso de metalizado por alto vacío que discurre dentro del baño de inmersión en el interior de la envolvente de gas formada en torno de la placa de vidrio, ésta se recubre con una capa de color negro subido de metal/óxido de metal, de más de 5000 Å de espesor.

20

25

Seguidamente la placa recubierta con la capa se sigue tratando de manera análoga al ejemplo 1. Según la duración del calentamiento, se producen coloridos intermedios entre el azul y el rojo, por ejemplo, verde, marrón, naranja, amarillo oscuro. Estos matices son originados por los procesos de oxidación que discurren de diversas maneras en la capa gruesa, y pueden ser gobernados variando la temperatura y la duración del calentamiento.

30

400128



Ejemplo 5

1 Una vasija de porcelana que ha sido recubierta en el
proceso primario lo mismo que en el ejemplo 4, se calienta
en el centro de su lado interior, abombado en forma cóncava,
5 con una llama de mechero de Bunsen estacionaria, que
incide perpendicularmente. En el centro de la vasija se
forman anillos de color que, según la duración del calentamiento,
presentan los coloridos descritos en los ejemplos 1
y 4, que son distintos en cada caso en las zonas reductoras
10 y oxidativas de la llama del mechero de Bunsen.

Ejemplo 6

15 Un azulejo de cerámica vidriado se recubre en un proceso primario, tal como ha sido descrito en el ejemplo 4. En el proceso secundario siguiente se realiza el coloreado como en el ejemplo 5, si bien exclusivamente el mechero de Bunsen es movido a lo ancho de toda la superficie plana del azulejo con el fin de conseguir un dibujo decorativo, cumpliendo el mechero movido la función de un "pincel térmico". Se obtiene sobre el azulejo un dibujo decorativo de
20 distintos matices.

Ejemplo 7

25 Un azulejo de cerámica se recubre en el proceso primario como en el ejemplo 4. A continuación se prepara una parte del azulejo recubriéndola con un material que refleja el calor, a saber, una hoja metálica, conforme a un dibujo decorativo fijado previamente, y seguidamente se calienta en un horno, en un proceso secundario. Las partes no tapadas del azulejo, expuestas totalmente al calor de radiación, se oxidan antes que las partes tapadas. Debido a ello se producen sobre la superficie del azulejo coloridos de distintas
30



1 clases, que van desde el negro, pasando por el azul, viole-
ta y marrón, hasta el rojo y amarillo, y que son goberna-
bles según el grueso o el grado de reflexión de la zona al
descubierto o la zona tapada.

5 Ejemplo 8

Un azulejo de cerámica o un objeto de porcelana se re-
cubre en el proceso primario en forma correspondiente a los
ejemplos 1, 3 ó 4, y en el proceso secundario se calienta
mediante una serie de sopletes estacionarios, reunidos por
10 grupos, por ejemplo, sopletes de gas que poseen una deter-
minada disposición geométrica, encontrándose próximos a la
superficie del azulejo o del objeto. Sobre el azulejo o el
objeto se forman dibujos de color, que presentan la forma
geométrica de los grupos de sopletes. Mediante distinta dis-
15 posición geométrica de los sopletes, se puede aplicar cual-
quier motivo de dibujo deseado. Los sopletes ejercen aquí
la función de un "punzón térmico".

Ejemplo 9

Un azulejo de cerámica se recubre en un proceso prima-
rio lo mismo que en el ejemplo 1. El coloreado en el proce-
so secundario se realiza mediante un troquel metálico eléc-
trico, que está calentado a 700° C y dotado de un determi-
nado dibujo en relieve, que se pone directamente en contac-
to con la superficie recubierta del azulejo. Sobre el azu-
25 lejo se forma un dibujo en color, que se corresponde con el
dibujo del troquel caliente. El azulejo puede calentarse
también antes de aplicarse encima el troquel.

Ejemplo 10

Una vasija de porcelana se recubre conforme al ejemplo
30 1 en un baño de inmersión, y seguidamente se calienta sobre



1

un filamento de calefacción en forma de espiral, adaptado a la forma de la vasija. En los puntos de contacto entre el filamento de calefacción y la vasija se forma un dibujo de color correspondiente en cada caso a la figura del filamento de calefacción.

5

Ejemplo 11

10

Una taza de porcelana recubierta conforme al ejemplo 1 en un baño de inmersión, se trata en su lado interior con ácido clorhídrico diluido, con lo que se disuelve el recubrimiento existente en el lado interior. A continuación se somete la taza a uno de los tratamientos térmicos mencionados en los ejemplos anteriores, para que se acaben de formar dibujos de color en su lado exterior.

15

Ejemplo 12

20

Sobre una placa de porcelana recubierta mediante inmersión conforme al ejemplo 1, se aplica mediante un pincel ácido clorhídrico diluido, de acuerdo con un dibujo determinado. En los lugares de la capa que entran en contacto con el ácido se desprende la capa total o parcialmente, según la duración de la acción del ácido. A continuación, y una vez lavado el ácido, se calienta la placa. Se producen distintos dibujos de color. Un efecto similar se consigue si, en lugar del pincel, se emplea un troquel de filtro impregnado con ácido clorhídrico diluido, en el que ya está representado a manera de relieve el dibujo geométrico deseado.

25

Ejemplo 13

30

Un objeto de vidrio, cerámica, porcelana o esmalte, recubierto en un baño de inmersión conforme al ejemplo 4, se calienta por zonas con un mechero de Bunsen o un soplete



1

de gas, variándose durante el calentamiento la relación entre gas y oxígeno en la llama del quemador. Las distintas zonas de oxidación y reducción que con ello se forman dentro de la llama, originan sobre la capa colores o matices diferentes que, en las zonas oxidativas, resultan claros, y en las zonas reductoras, oscuros.

5

Ejemplo 14

Una vasija de porcelana se calienta de manera distinta por zonas mediante un mechero de Bunsen, y se introduce en un baño de inmersión conforme al ejemplo 1. En dependencia de las temperaturas preponderantes en las respectivas zonas de la capa, se forman recubrimientos de distinto espesor de capa. En el siguiente tratamiento térmico de la vasija de porcelana en un horno de mufla, resultan distintos matices de color, en dependencia del espesor de la capa.

10

15

Ejemplo 15

Se repiten los ejemplos 1 a 14, empleando en lugar de pentacarbonilo de hierro, carbonilo de cromo $Cr(CO)_6$ como sustancia primaria de recubrimiento. En el transcurso del tratamiento térmico secundario, se producen colores de lustre amarillos hasta verdes, en dependencia del espesor de la capa.

20

Ejemplo 16

Se repiten los ejemplos 1 a 14 empleando, en lugar de pentacarbonilo de hierro en butanol, carbonilo de molibdeno $Mo(CO)_6$ en solución de tricloroetileno. También con un recubrimiento generado a base de esta sustancia se pueden producir los matices más diversos de color en el proceso secundario de tratamiento térmico.

25

30



Ejemplo 17

1
5
Se repiten los ejemplos 1 a 14 empleando, en lugar de pentacarbonilo en butanol, carbonilo de cobalto $\text{Co}(\text{CO})_4$ en una cantidad de 0,5 % en clorobenzol. Mediante el tratamiento térmico secundario siguiente al recubrimiento primario, se obtienen colores preponderantemente verde oliva hasta negros.

Ejemplo 18

10
15
En lugar de una solución de inmersión a base de una sola sustancia, se emplea otra a base de varias sustancias, por ejemplo, de 0,5 % de $\text{Co}(\text{CO})_4$ y 0,5 % de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Como disolvente es apropiado clorobenzol o butanol. También aquí resultan en el transcurso del tratamiento térmico secundario coloridos distintos, en especial verdes.

20
25
En todos los ejemplos precedentes se aplicó en el proceso primario la capa de metal/óxido de metal en un baño de inmersión, puesto que éste es el método realizable de manera más sencilla en la práctica. Ahora bien, en otros ejemplos de realización se ha comprobado que el recubrimiento primario se puede aplicar también mediante un metalizado por alto vacío, en sí conocido, pulverización catódica del metal en oxígeno, o proyección. En el siguiente proceso secundario resultan los mismos coloridos que han sido citados en los ejemplos precedentes. Como en estos ejemplos de realización modificados no resulta nada fundamentalmente nuevo, no es preciso dar otras explicaciones a este particular.

30
Si adicionalmente al efecto de lustre se desea conseguir un irisado del objeto recubierto, entonces se aplica, antes del proceso primario o después del proceso secundario,

4001282



1 una delgada capa de SnO₂ o de TiO₂, por ejemplo, mediante
metalizado por alto vacío o mediante proyección. Con ello
resultan efectos adicionales, atrayentes y decorativos, y
una resistencia mecánica y química aumentada del recubri-
5 miento de lustre.

El invento no se refiere tan solo a los procedimientos
descritos, sino comprende además a los objetos provistos
del recubrimiento de lustre, tales como, por ejemplo, azu-
lejos, vajillas, etc.

10 En el dibujo ha sido representado un objeto obtenido
por el procedimiento conforme al invento, en forma de un
azulejo decorativo. La fig. 1 muestra el azulejo 1 sin tra-
tar, con su superficie vidriada 2. En la fig. 2 se ha apli-
cado sobre la superficie del azulejo 1, en el proceso pri-
15 mario conforme al invento, una capa delgada 3 de hierro/óxido
de hierro. La capa 3 tiene un color marrón oscuro hasta
negro. La fig. 3 muestra el azulejo 1 después del trata-
miento térmico en el proceso secundario conforme al inven-
to, tratamiento que ha sido realizado de tal modo, que en
20 la capa 3 se ha formado una zona coloreada 4, a saber, de
color azul.

En una forma de realización modificada del invento, el
proceso secundario se lleva a cabo de modo que para el si-
guiente tratamiento térmico del recubrimiento de metal y
25 óxido de metal, se aprovecha la capacidad térmica del pro-
pio cuerpo caliente, provisto del recubrimiento. De manera
especialmente ventajosa puede ser puesto esto en práctica,
si el recubrimiento se genera sumergiendo un cuerpo calien-
te en un baño de inmersión. En este caso se calienta el
30 cuerpo a la temperatura correspondientemente alta, antes de

400128²



1 que sea sumergido, y después se sumerge durante un tiempo
tan breve, que el cuerpo se enfría exclusivamente en la zo-
na de su superficie sustentadora del recubrimiento. Después
5 de sacarse del baño de inmersión, se vuelve a calentar la
zona de superficie desde el interior del cuerpo, mediante
conducción de calor, de modo que se forman los colores de
lustre.

Este procedimiento es especialmente ventajoso, puesto
que se suprime una fuente térmica adicional (horno) para el
10 proceso secundario. Con ello se ahorran hasta 2/3 del tiempo
necesario de otro modo, así como costes de producción. De
manera especialmente favorable se puede aplicar el procedi-
miento a substratos vidriados tan solo parcialmente, por
ejemplo, a azulejos vidriados en una cara, ya que con ello,
15 y debido a que la inmersión tiene lugar únicamente durante
breve tiempo, no tiene lugar una humectación del azulejo
con el líquido de inmersión, lo que en ciertas circunstan-
cias podría originar la formación de grietas en determina-
dos vidriados.

20 Se ha descubierto asimismo que sobre la superficie de
un baño de inmersión hirviente, que contiene los correspon-
dientes compuestos metálicos, se forma a presión atmosféri-
ca una fase gaseosa que, a base de los compuestos metáli-
cos contenidos asimismo en ella, es apropiada para la for-
25 mación de un recubrimiento cuando el cuerpo a recubrir es
puesto en esta fase gaseosa. Como evidentemente los com-
puestos metálicos activos están distribuidos en esta fase
gaseosa de manera más irregular que en el baño de immer-
30 sión, se pueden obtener de este modo también efectos de jas-
peado en el recubrimiento de lustre terminado.

400128



1

También se puede evitar el desarrollo de los colores de lustre a partir del recubrimiento primario, desarrollo que está basado en la acción de la restante capacidad térmica, si las superficies del cuerpo dotadas del revestimiento son enfriadas inmediatamente después de sacarse el cuerpo del baño de inmersión, por ejemplo, soplándolas con aire.

5

Los ejemplos siguientes servirán para explicar la forma de realización modificada del invento.

10

Ejemplo 19

Un azulejo vidriado por una cara, de aproximadamente 5 mm de grueso y con una superficie de aproximadamente 11 x 11 cm, se calienta en un horno de mufla hasta alrededor de 550° C, y a continuación se sumerge brevemente, durante un tiempo de 2 segundos, en una solución al 0,5 % de pentacarbonilo de hierro en butanol. Se forma un recubrimiento gris oscuro a negro que, inmediatamente después de sacarse el azulejo de la solución, y sin necesidad de calentamiento adicional, varía al cabo de unos segundos su color en amarillo de oro.

15

20

Ejemplo 20

Se repite el ejemplo 19, si bien se emplea una solución al 3 % de pentacarbonilo de hierro en butanol. Se produce un recubrimiento de lustre rojo oscuro.

25

Ejemplo 21

La práctica conforme al ejemplo 19 se repite cinco veces inmediatamente una tras otra, en un mismo azulejo. Se obtiene un recubrimiento de lustre de color rojo intenso, lo mismo que en el ejemplo 20.

30



1

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5

1. Un procedimiento para obtener recubrimientos de lustre de color sobre cuerpos de porcelana, cerámica, vidrio o similares, caracterizado porque sobre la superficie del cuerpo se aplica un recubrimiento homogéneo en forma de capas delgadas, consistente en al menos un metal existente en varias valencias y óxidos de dicho metal, y porque en este recubrimiento se producen colores de lustre permanentes mediante un siguiente tratamiento térmico.

10

15

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento de metal y óxido de metal se aplica sobre el cuerpo mediante metalizado por alto vacío.

20

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento de metal y óxido de metal se aplica sobre el cuerpo mediante pulverización catódica del metal en oxígeno.

25

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento de metal y óxido de metal se aplica mediante proyección de estas sustancias sobre el cuerpo.

30

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, para la aplicación del recubrimiento de metal y óxido de metal, el cuerpo se sumerge en un líquido calentado hasta la ebullición, en el que al menos está disuelto un compuesto metálico descomponible por vía pirolítica, y porque el cuerpo, antes de ser sumergido, se calienta hasta por encima del punto de ebullición del líquido.



1

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque como líquido se emplea un disolvente orgánico, en especial hidrocarburos halogenados, alcoholes o clorobenzol.

5

7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque como compuestos metálicos descomponibles por vía pirolítica se emplean uno o varios carbonilos, en especial carbonilos de hierro, de cobre, de cromo, de molibdeno, de cobalto, u otros compuestos metálicos orgánicos, tales como acetilacetatos y ésteres.

10

8. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5, 6 ó 7, caracterizado porque la concentración del compuesto metálico en el disolvente es de entre aproximadamente 0,01 y 5 %.

15

9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque, antes de introducirse el cuerpo en el baño de inmersión, se calienta hasta una temperatura de entre aproximadamente 200 y 700°C.

20

10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque sobre el cuerpo se aplica un recubrimiento con un espesor de capa de entre aproximadamente 500 y 10.000 Å, con preferencia entre 2000 y 6000 Å.

25

11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el espesor de la capa del recubrimiento se varía en el baño de inmersión ajustando para ello la concentración del compuesto metálico.

30

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el espesor de la capa se varía mediante el ajuste de la temperatura del cuerpo sumergido.

400128

2



1

13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento térmico del cuerpo provisto del recubrimiento a efectos de generar el color de lustre, se lleva a cabo en un horno.

5

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la temperatura del horno se ajusta a un valor de entre aproximadamente 200 y 800° C.

10

15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el tratamiento térmico del cuerpo provisto del recubrimiento se lleva a cabo por medio de una llama estacionaria o movida.

15

16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el tratamiento térmico del cuerpo provisto del recubrimiento se lleva a cabo por medio de un troquel metálico calentado.

20

17. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento se desprende parcialmente del cuerpo antes de poner en práctica el tratamiento térmico, con ayuda de un tratamiento con ácido, con el fin de conseguir efectos de motivos decorativos.

25

18. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los cuerpos se ponen durante el tratamiento térmico a una temperatura de entre aproximadamente 200 y 1000° C, con preferencia de entre 400 y 600° C.

30

19. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se producen colores diferentes mediante temperatura distinta

400128

24



1

o duración distinta del tratamiento térmico.

5

20. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque durante el tratamiento térmico se tapa parcialmente el cuerpo, conforme a un motivo decorativo determinado, con materiales que reflejan el calor, en especial con hojas metálicas.

10

21. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se producen colores diferentes generando espesores de capa distintos en el proceso primario.

15

22. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor de capa conseguido en el proceso primario mediante inmersión en el baño de líquido, se regula ajustando la temperatura del sustrato.

20

23. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, para conseguir un efecto de irizado se aplica sobre el sustrato, antes del proceso primario o después del proceso secundario, una capa de SnO_2 o de TiO_2 .

25

24. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento generado por inmersión sobre un cuerpo calentado se somete a un siguiente tratamiento térmico por el hecho de que el calor procedente de la capacidad térmica del cuerpo calentado se hace actuar sobre el recubrimiento.

30

25. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque la inmersión se practica durante un tiempo tan breve, en especial de 0,5 a 5 segundos, que

400128



1972

1 la envolvente gaseosa, que circunda al cuerpo caliente durante la inmersión, impide una humectación con el líquido de inmersión.

5 26. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 24 ó 25, caracterizado porque la breve inmersión, con el siguiente tratamiento térmico a base de la capacidad térmica del cuerpo calentado, se repite varias veces.

10 27. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento se aplica introduciendo el cuerpo a presión atmosférica en una fase gaseosa que se forma sobre un líquido en ebullición, que contiene al menos un compuesto metálico descomponible por vía pirolítica.

15 28. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el cuerpo es enfriado después de la inmersión.

20 29. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER RECUBRIMIENTOS DE LUSTRE DE COLOR SOBRE CUERPOS DE PORCELANA, CERAMICA, VIDRIO O SIMILARES.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiseis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 24 febrero 1.972
BERNARDO UNGRIA

E. P.

400128



Fig. 1

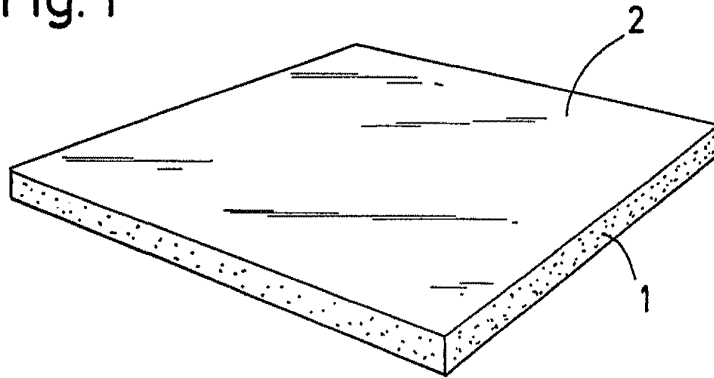


Fig. 2

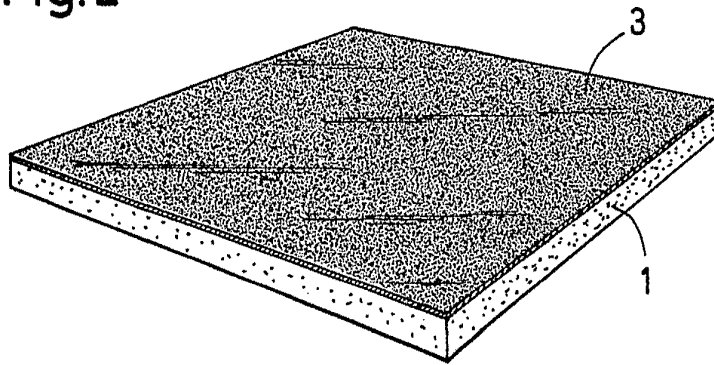
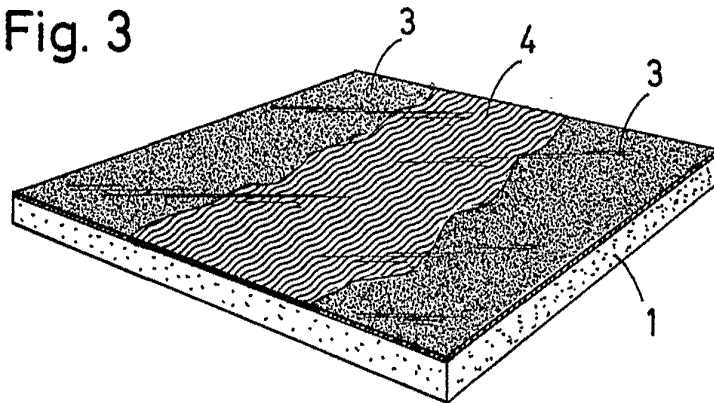


Fig. 3



ESCALA VARIABLE
Madrid, 24 febrero 1.972
BERNARDO UNGRIA

P.D.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Bernardo Ungria".