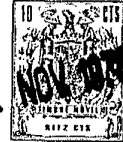


420217

-2



B 4 I M // B 4 4 C

27 ENE. 1976

CONCEDIDA

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: COMMERCIAL DECAL, INC.

RESIDENCIA: 650 South Columbus Avenue, MOUNT VERNON

N.Y. 10551, Estados Unidos.

ENÚNCIADO: UN METODO DE FORMACION DE UNA CALCOMA

NIA CERAMICA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 303.621 del 3-11-1972

ANULADO  
PROHIBIDA LA CONSULTA  
A LA OFICINA DE PATENTES



1                    Esta invención se refiere a una calcomanía en color  
con una capa de dibujo inicialmente formada empleando por lo  
menos tres colores cerámicos, a saber, azul, rojo y amarillo  
y preferiblemente un cuarto color, a saber, negro, y a un mé-  
5                    todo para la preparación de esta calcomanía en color.

                  Una calcomanía habitualmente está constituida por  
una estructura de capas múltiples que incluye un soporte, una  
capa de dibujo o pigmento y una capa protectora aplicada so-  
bre la capa de dibujo. Los colores en la capa de dibujo se  
10                    forman con pigmentos u óxidos inorgánicos. Entre la capa de  
soporte y la capa de dibujo puede interponerse una capa que  
facilita la separación entre el soporte y el dibujo. La capa  
protectora aplicada sobre la capa de dibujo puede estar cons-  
tituida por un vidrio de bajo punto de fusión que actúa como  
15                    barrera protectora sobre la superficie de la capa de dibujo,  
barrera protectora que, al ser de vidrio, es resistente a los  
álcalis y a los ácidos así como a la abrasión mecánica. Ade-  
más, como esta capa es prácticamente transparente, el dibujo  
y los colores de la calcomanía terminada aparecen tan clara-  
20                    mente como si no hubiera barrera de vidrio.

                  En la actualidad se utilizan diferentes tipos de  
calcomanías en la industria alfarera para aplicar figuras a  
los artículos de cerámica. Uno de estos es la llamada calco-  
manía "bajo vidriado". Este tipo de calcomanía se aplica a la  
25                    cerámica después de haber sido configurada pero antes de ser  
vidriada. A continuación, se aplica una capa de vidriado so-  
bre la cerámica y la calcomanía. Este vidriado consiste en  
un revestimiento vítreo. El revestimiento se forma directamen-  
te a partir de las materias primas de manera que debe utili-  
30                    zarse una temperatura muy alta para cocer la cerámica y for-



1 mar el vidrio. El resultado de este proceso es un revestimien-  
to protector sobre el pigmento de manera que este último no  
queda expuesto al ataque químico y mecánico como el producido  
por los detergentes químicos y los dispositivos mecánicos de  
5 lavado modernos. Sin embargo, el uso de una temperatura tan  
alta como la necesaria para formar el vidriado destruye el  
color de muchos de los pigmentos que serían preferidos para  
producir los colores deseados. Se deduce de lo anterior que  
esta calcomanía sobre cerámica bajo vidriado es de aplicación  
10 y color limitados.

Como resultado de estas limitaciones, se han puesto  
a punto las llamadas calcomanías "sobre vidriado". Es decir,  
calcomanías que se aplican a la cerámica después de haber  
formado el vidriado a alta temperatura. Estas calcomanías so-  
15 bre vidriado pueden dividirse generalmente en dos clases, a  
saber: calcomanías con tamiz de seda y calcomanías litográfi-  
cas.

En el proceso con tamiz de seda, se coloca sobre la  
superficie sobre la que se ha de depositar el pigmento un mo-  
20 delo o plantilla-tamiz de seda y el pigmento se aplica a tra-  
vés del tamiz. Si la calcomanía es del tipo de "montaje sobre  
agua" o del tipo de "deslizamiento hacia afuera", la superfi-  
cie sobre la que se aplica el pigmento debe ser la capa de go-  
ma soluble en agua que ha sido colocada sobre un soporte de  
25 papel. En este proceso, se deposita una capa relativamente es-  
pesa de pigmento sobre toda la superficie cubierta por la plan-  
tilla-tamiz. Con objeto de aumentar la permanencia del dibujo  
en la calcomanía de tamiz de seda, puede mezclarse con el pig-  
mento una cierta cantidad de vidrio pulverizado de bajo punto  
30 de fusión de manera que, cuando la figura es fijada por apli-



1 cación de calor, este vidrio pulverizado se funde y pasa a  
formar parte de la propia figura. Sin embargo, las calcomanías de tamiz de seda, como las calcomanías bajo vidriado, están sometidas a varias limitaciones. Por ejemplo, por el  
5 proceso con tamiz de seda no pueden obtenerse los dibujos finos y nítidos y las variaciones tonales que pueden conseguirse en el proceso litográfico. Asimismo, no siempre es deseable el mayor espesor de la figura obtenido con este procedimiento. Debido a estas limitaciones, son ampliamente utilizadas en la industria las calcomanías litográficas.

10 Las calcomanías cerámicas litográficas se forman imprimiendo la figura deseada sobre un substrato mediante un proceso litográfico. En el caso de las calcomanías montadas en agua, la figura se imprime sobre la parte superior de una  
15 capa de goma soluble en agua. Como ocurre con los otros tipos de calcomanía, es esencial que el pigmento de las calcomanías litográficas quede protegido contra el ataque químico y mecánico a que nos hemos referido antes. Si no es así, el dibujo perderá su lustre y brillo e incluso puede desprenderse por  
20 completo el pigmento por la acción de frotado producida durante la manipulación.

La capa de dibujo de la calcomanía, que puede incluir muchos colores diferentes, se forma de una manera muy similar a una pintura. Para cada color del original que ha de ser reproducido se emplea una placa, plantilla o impreso distinto.  
25 Así, si el dibujo contiene diez colores, cada uno de los diez colores debe ser impreso separadamente. Esto constituye una técnica costosa y laboriosa.

30 En la actualidad, prácticamente toda la reproducción de colores, como en la impresión de revistas, pósters, cuadros



1 y páginas impresas, pero no en las calcomanías en color para  
cerámica, se realiza por el método conocido como impresión a  
cuatro colores. En este método, el original coloreado se se-  
para en cuatro imágenes diferentes, cada una de las cuales se  
5 imprime a partir de una placa de impresión, elemento o porta-  
dor de imagen distinto, con una tinta diferente para volver a  
crear la impresión visual del original coloreado. Los cuatro  
colores empleados son amarillo, magenta (azul-rojo o rojo),  
azul (azul-verde o azul) y negro. Los diferentes colores en  
10 la reproducción son producidos por combinaciones de las tin-  
tas amarilla, roja, azul y negra. Si las tintas coloreadas son  
adecuadamente transparentes, las combinaciones de las mismas  
producirán prácticamente todos los colores del espectro.

15 Se ha dedicado mucho tiempo y esfuerzo en la indus-  
tria de las calcomanías a la puesta a punto de una técnica si-  
milar a la impresión a cuatro colores para producir calcoma-  
nías cerámicas. Estos esfuerzos han resultado prácticamente  
infructuosos hasta ahora y por ello las calcomanías en color  
se están preparando todavía por el procedimiento de "pintado"  
20 relativamente arcaico, lento y costoso que hemos descrito  
antes.

25 Quizá la razón más notoria de por qué la técnica  
convencional de impresión a cuatro colores no ha podido ser  
adaptada a la calcomanía sea el no haber podido obtener unos  
amarillos y unos colores derivados del amarillo buenos y acep-  
tables. Se ha encontrado que cuando los pigmentos amarillos  
convencionales, como los amarillos de cadmio o los amarillos de  
plomo-antimonio, se cuecen en presencia de los pigmentos que  
30 forman los colores azul, rojo y negro, con o sin frita o fun-  
dente, los amarillos y los rojos presentan tendencia a quemar



1 se con la formación simultánea de sulfuro de plomo (negro) y  
otros productos de reacción indeseables. El sulfuro de plomo  
arruina la capa de dibujo resultante manchando los colores  
de la misma, especialmente los amarillos y los colores deri-  
5 vados de los amarillos. Además, no ha sido posible poner a  
punto toda la paleta de tonalidades intermedias utilizando  
los métodos anteriores.

La técnica anterior relativa a la decoración de  
artículos de loza, como cerámica o loza esmaltada, con deco-  
10 raciones coloreadas, ha sido discutida en la patente estado-  
unidense nº 2.216.017 de Matthes. Esta patente describe téc-  
nicas para la manufactura de artículos esmaltados vítreos de  
colores múltiples. En los procedimientos de la técnica ante-  
rior, en los que los colores aplicados a la loza o empleados  
15 en la formación de un recubrimiento con dibujo están super-  
puestos unos sobre otros, es necesaria una cocción indepen-  
diente para cada color: Si no se realizan cocciones indepen-  
dientes, entonces el artículo acabado estará lleno de ampo-  
llas y defectos del esmalte; incluso aunque se realicen coc-  
20 ciones independientes, el acabado no será uniforme sino que  
estará escalonado, siendo cada revestimiento de color subsi-  
guiente más alto que el anterior. Asimismo, cada vez que se  
cuece una capa de color, el color pierde de manera que el pri-  
mer color aplicado se ha transformado en un tono indeseable  
25 después de repetidas cocciones y los colores pierden su brillo  
deseado. Además, existe un límite para el número de cocciones  
a las cuales puede ser sometida la capa aplicada en primer  
lugar.

El concepto inventivo descrito en la patente de  
30 Matthes se dirige a una mejora sobre estas técnicas anterio-



1 res y específicamente a un proceso de esmaltado en húmedo que  
consiste en fusionar un revestimiento de esmalte vítreo a una  
base metálica, aplicar una o dos capas cubrientes de esmalte  
5 sobre el revestimiento inicial, aplicar un fino revestimiento  
de abrasión de frita sobre la superficie a la que han de apli-  
carse los colores, aplicar un revestimiento formador de dibu-  
jo a la base esmaltada aplicando a pincel una delgada capa  
de una mezcla de frita de esmalte y óxido colorante, secar  
el revestimiento y después aplicar otro revestimiento forma-  
10 dor de dibujo con diferentes características de coloración,  
superponiéndose los colores unos a otros, secar el segundo re-  
vestimiento y después cocer el artículo para vitrificar el es-  
malte a la base metálica. La patente de Matthes no trata de  
la formación de calcomanías coloreadas. Por lo tanto, no tra-  
15 ta ni hace referencia al problema del quemado de los amari-  
llos durante la cocción, con la consiguiente formación de sul-  
furo de plomo o de otros productos de reacción que manchan o  
contaminan los colores depositados.

20 La patente estadounidense nº 2.324.433 de Scheetz  
se refiere a la decoración multicolor de objetos vítreos.  
Puede emplearse una calcomanía para la decoración y se forma  
aplicando a la superficie de una hoja de transferencia un li-  
gante o adhesivo de color cerámico, aplicando independiente-  
25 mente a este ligante diferentes colores cerámicos, cada uno  
de los cuales puede estar mezclado con un fundente, aplicán-  
dose los colores en forma de una multiplicidad de líneas o  
puntos coloreados separados, de manera que se forman inters-  
ticios entre los depósitos de color. Cuando la calcomanía se  
30 aplica al objeto cerámico y la combinación se cuece para fu-  
sionar los colores con el objeto, el material ligante en for-



1 ma de gas atraviesa los intersticios entre los depósitos de  
color. La patente estadounidense nº 3.089.782 de Bush y cola-  
boradores, cedida a Ferro Corp., se refiere a la decoración  
en colores de superficies cerámicas. Los colores mezclados  
5 con un fundente son aplicados independientemente a la super-  
ficie de cerámica. La característica inventiva de esta paten-  
te es el uso de un vehículo termofluído caliente que es una  
cera mezclada con una resina termoplástica, con cada mezcla  
de color-fundente. Cuando la mezcla de vehículo termofluído  
10 caliente y color-fundente se aplica a la superficie de cerá-  
mica relativamente fría, el vehículo termofluído solidifica  
y fija el color a la superficie. De esta manera, se evita una  
operación de secado entre cada aplicación de color. Bush y  
colaboradores indican que el uso del vehículo termoplástico  
15 permite hasta ocho aplicaciones de color, requiriendo sola-  
mente una operación de cocción. Ni Bush y colaboradores ni nin-  
guna de las otras patentes antes mencionadas describen o se re-  
fieren al proceso a cuatro colores para la preparación de cal-  
comanías cerámicas.

20 De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que  
en la manufactura de calcomanías cerámicas de color puede em-  
plearse un proceso de impresión a tres o cuatro colores simi-  
lar al empleado en imprenta. En este procedimiento, pueden  
cocerse juntos, sin que afecten adversamente unos a otros,  
25 tres colores, a saber azul, rojo y amarillo y opcionalmente  
negro. Es verdaderamente sorprendente haber conseguido esto  
teniendo en cuenta la serie de fracasos que se han producido  
cuando se han intentado técnicas de tres o cuatro colores en  
la manufactura de calcomanías de color.

30 El solicitante, sorprendentemente, ha resuelto los



1 problemas que condujeron a los fracasos anteriores al inten-  
tar aplicar la técnica de cuatro colores a la manufactura de  
calcomanías coloreadas y ha podido obtener amarillos y colo-  
res derivados de los amarillos buenos, limpios y claros. Se  
5 cree que este éxito es debido al descubrimiento del solicitante de que, cuando los cuatro colores se depositan cada uno  
independientemente en mezcla con una fritada adecuada, como la  
descrita más adelante, y la fritada contiene por lo menos un  
10 5 % en peso de un constituyente de cadmio, al cocer todos los  
colores al mismo tiempo y a la misma temperatura, se inhibe  
la formación de sulfuro de plomo y/o de otros productos de  
reacción que manchan el amarillo y/o los otros colores. La pre-  
sencia de la fritada adecuada que incluye el constituyente de  
15 cadmio mezclado con cada uno de los colores hace que todos  
los colores sean compatibles entre sí en inhibe la formación  
de productos de reacción indeseables. Por consiguiente, el so-  
licitante ha podido reproducir prácticamente cualquier dibujo  
coloreado como parte de una calcomanía, empleando solamente  
20 tres o cuatro colores y no los diez u once o más colores ante-  
riormente requeridos en la reproducción realista de estos di-  
bujos coloreados.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un mé-  
todo de formación de una calcomanía en color empleando sola-  
mente tres o cuatro colores para producir la capa de dibujo  
25 de la misma, cuyo método comprende las operaciones de formar  
una capa de dibujo coloreada sobre un substrato mezclando in-  
dependientemente cada pigmento cerámico con una fritada adecua-  
da para formar tres o cuatro composiciones de color cerámico  
distintas, que comprenden el color azul y la fritada, el color  
30 rojo y la fritada y el color amarillo y la fritada y opcionalmente



1 te el color negro y la frita. La frita contiene un constitu-  
yente de cadmio que puede encontrarse en forma de óxido o de  
sal y que preferiblemente también está presente en los pigmen-  
tos que forman el color amarillo. Cada composición de color  
5 cerámico-frita se deposita sobre el substrato y se seca antes  
de depositar la siguiente composición de color cerámico-fri-  
ta. Después de haber depositado y secado cada una de las com-  
posiciones de color-frita, se forma la capa de dibujo. Si se  
desea, puede aplicarse una cubierta o capa protectora sobre  
10 la capa de dibujo para completar la calcomanía, como se des-  
cribirá más adelante.

Además, de acuerdo con esta invención, se propor-  
ciona un método de decoración de un artículo empleando la  
calcomanía en color aquí descrita, cuyo método consiste en  
15 aplicar la calcomanía en color a la loza y cocerla para que  
la frita y los colores se hagan miscibles y fluyan juntos y  
fusionen y unan la calcomanía a la loza. A medida que los co-  
lores superpuestos funden, se forman todos los colores del  
dibujo final con el matiz, tonalidad y equilibrio tonal de-  
20 seados.

También se proporciona de acuerdo con esta inven-  
ción una calcomanía en color, cuya capa de dibujo se forma a  
partir de por lo menos tres colores básicos y preferiblemen-  
te cuatro colores, a saber: azul, rojo y amarillo y opcional-  
25 mente negro, empleándose cada color en mezcla con una frita  
adecuada, que incluye un constituyente de cadmio preferible-  
mente también presente en el color amarillo. Como se ha des-  
crito, la frita actuará como fuente de cadmio para todos los  
30 colores, haciendo de esta manera que los colores sean compa-  
tibles entre sí.



1                    La capa de dibujo de la calcomanía en color produci  
da de acuerdo con esta invención presenta un color excelente  
y reproduce esencialmente los diferentes matices, tintes y  
tonos de color presentes en el dibujo, cuadro o pintura ori-  
5                    ginal que reproduce la capa de dibujo. Como resultará eviden-  
te, los diversos colores, matices, tintes y equilibrio tonal  
del dibujo original que ha de ser copiado, son reproducidos  
en la capa de dibujo depositando diversas combinaciones de  
los colores azul, rojo y amarillo, preferiblemente con inclu-  
10                    sión del color negro, cada uno de ellos en mezcla con la frit-  
ta, de manera que los diversos colores se tocan unos a otros,  
se solapan o se superponen según el color preciso requerido.  
Los colores azul y amarillo se vuelven transparentes cuando  
son cocidos de manera que las combinaciones de estos colores  
15                    producen casi cualquier color del espectro.

                  Las calcomanías en color producidas de acuerdo  
con esta invención serán preferiblemente del tipo sobre vi-  
driado. Se sobreentiende que también pueden producirse calco-  
manías bajo vidriado, sin embargo, en este caso, es algo li-  
20                    mitado el número de pigmentos existentes para los tres o cua-  
tro colores que puedan resistir a las altas temperaturas de  
cocción requeridas.

                  La naturaleza de la frita empleada en mezcla con  
los tres o cuatro colores o pigmentos básicos estará determi-  
25                    nada fundamentalmente por el tipo de calcomanía a producir,  
es decir, sobre vidriado o bajo vidriado y por el tipo de pig-  
mentos empleados en el amarillo. Sin embargo, en todos los ca-  
sos, para que la frita sea adecuada para uso aquí, debe in-  
30                    cluir un constituyente de cadmio. Además, la frita debe impe-  
dir el mezclado indebido de cada uno de los colores aplicados.



1      permitiendo mantener la integridad de los colores aplicados in-  
dividuales durante la cocción y después. La fritada debe permiti-  
tir que los colores se fusionen sin que reaccionen químicamen-  
te unos con otros. Preferiblemente, la fritada es de un caracter  
5      muy viscoso y presenta poca solubilidad para el sistema de pig-  
mentos particular empleado.

          Por ejemplo, cuando la calcomanía es del tipo sobre  
vidriado, la fritada puede ser fundamentalmente una composición  
de vidrio del tipo de silicato de plomo que, sin embargo, in-  
10     cluirá un constituyente de cadmio, en forma de una sal u óxi-  
do. Así, cuando el color amarillo es sulfuro de cadmio, enton-  
ces, en este caso, la fritada incluirá cadmio metálico en forma  
de, por ejemplo, óxido de cadmio. Cuando el color amarillo es-  
tá formado por óxidos de plomo y antimonio, entonces, en ese  
15     caso, la fritada contendrá cadmio, habitualmente en forma de óxi-  
do de cadmio. Cuando el amarillo está formado por óxidos de  
níquel y titanio, la fritada incluirá óxido de cadmio.

          La fritada que contiene el constituyente de cadmio,  
cuando se mezcla con cada uno de los colores, permite que es-  
20     tos fusionen a la misma temperatura de cocción, permite que  
los colores mantengan su integridad, proporciona un buen equi-  
librio de colores y produce compatibilidad en todos los sis-  
temas de color. En esencia, la fritada que incluye el constitu-  
yente de cadmio proporcionará el metal común a cada uno de  
25     los otros colores, a saber los colores negro, azul y rojo y  
los colores amarillos, cuando este amarillo no es a base de  
cadmio. De esta forma, la fritada hace compatibles todos los co-  
lores.

          Según las propiedades deseadas, cuando la calcoma-  
30     nía a formar es del tipo sobre vidriado, la fritada que se ha



1 de mezclar con cada color contendrá de 0 a 60 % aproximada-  
mente y preferiblemente alrededor de 40 a 60 % de óxido de  
plomo y de 0 a 50 % aproximadamente y preferiblemente alrede-  
5 dor de 10 a 50 % de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) como constitu-  
yentes principales. La frita también contendrá alrededor de  
5 a 50 % y preferiblemente alrededor de 10 a 20 % en peso de  
óxido de cadmio ( $\text{CdO}$ ) para comunicar la deseada estabilidad  
de color a la capa de dibujo de la calcomanía y evitar que  
10 los rojos y amarillos de la capa de dibujo formen sulfuro de  
plomo y/u otros productos de reacción y se vuelvan por ello  
negros. La frita también puede contener de 0 a 30 % aproxima-  
damente y preferiblemente alrededor de 10 a 20 % en peso de  
óxido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) como la llamada "fuente de coordinación  
de oxígeno".

15 La frita aquí empleada también puede contener una  
amplia variedad de óxidos alcalinos que le comunican las pro-  
piedades deseadas, como se verá más adelante. Por ejemplo, la  
frita puede contener de 0 a 25 % aproximadamente y preferible-  
mente de 1 a alrededor del 7 % en peso de óxido sódico y/u  
20 óxido potásico y de 0 a 3 % aproximadamente y preferiblemente  
alrededor de 0,5 a 1,5 % en peso de óxido de litio para comu-  
nicar mayor solubilidad a la frita y rebajar su punto de fu-  
sión.

25 Además, la frita puede contener óxidos de metales al-  
calino-térreos, como los óxidos de calcio, magnesio y/o estron-  
cio, en lugar de una parte de los óxidos de metales alcalinos  
antes mencionados, para modificar a voluntad las característi-  
cas de expansión de la frita. Los óxidos de metales alcalino-  
térreos pueden emplearse en proporciones de hasta alrededor  
30 del 20 % y preferiblemente alrededor del 3 al 5 % del peso de



1 la frita.

Además, la frita puede contener de 0 a 6 % en peso aproximadamente de alúmina ( $Al_2O_3$ ) para comunicarle las características de viscosidad deseadas.

5 Como se ha indicado, es posible que la frita esté constituida solamente por óxido de cadmio. Sin embargo, preferiblemente la frita también contendrá óxido de plomo, sílice y ácido bórico.

10 Una frita que no contenga óxido de plomo puede estar constituida por un vidrio de óxido sódico - óxido de cadmio - óxido bórico - sílice, conteniendo alrededor de 15 a 40 % de  $CdO$  y preferiblemente alrededor de 18 a 30 % de  $CdO$ , alrededor de 10 a 50 % de  $SiO_2$ , alrededor de 10 a 25 % de  $Na_2O$  y alrededor de 10 a 20 % de  $B_2O_3$ . Sin embargo, también puede contener  
15 alúmina, otros álcalis y similares, en las proporciones antes indicadas al tratar de la frita que contiene plomo.

La frita mezclada con cada uno de los pigmentos coloreados puede contener también óxido de estaño y opcionalmente dióxido de titanio además del óxido de plomo, dióxido de silicio y óxido de cadmio. Esta frita puede contener de 2 a 15 %  
20 y preferiblemente de 6 a 8 % de  $SnO$ , de 0 a 10 % y preferiblemente de 1 a 3 % de  $TiO_2$ , de 15 a 65 % y preferiblemente de 30 a 40 % de  $SiO_2$  y de 10 a 60 % y preferiblemente de 25 a 35 % de  $PbO$ . Además, esta frita puede contener óxido bórico, óxidos alcalinos, alúmina y similares, como ya se ha indicado.  
25

Los pigmentos empleados para formar los cuatro colores serán del tipo convencional de colores cerámicos, a saber, óxidos, sulfuros y/u otras sales de metales como plomo, antimonio, estaño, titanio, níquel, cromo, cobalto, hierro, selenio,  
30 aluminio y similares, como resultará evidente al experto en la



1 técnica.

Una de las formulaciones de cuatro colores preferidas de esta invención comprende un amarillo de sulfuro de cadmio - sulfuro de cinc, constituido por alrededor de 80 a 100 % de CdS y alrededor de 0 a 20 % de ZnS, un rojo de sulfoseleniuro de cadmio (CdS.Se) conteniendo de 70 a 100 % de CdS y 0 a 30 % de Se, una azul constituido por una mezcla de óxidos de cobalto ( $Co_3O_4$ ), óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) y alúmina ( $Al_2O_3$ ), en las proporciones de 5 a 100 % de  $Co_3O_4$ , 0 a 60 % de  $Cr_2O_3$  y 0 a 80 % de  $Al_2O_3$  y un negro constituido por una mezcla de óxidos de cobalto ( $Co_3O_4$ ), óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) y óxido de hierro ( $Fe_3O_4$ ), en unas proporciones de 0 a 60 % de  $Co_3O_4$ , 5 a 70 % de  $Cr_2O_3$  y 5 a 50 % de  $Fe_3O_4$ .

Otra formulación preferida de cuatro colores comprende de mezclas comerciales de amarillo de óxido de plomo y óxido de antimonio, rojo de óxido ferroso (FeO) y un negro y un azul como los descritos anteriormente al tratar de la formulación de amarillo de CdS y rojo de CdS.Se.

Otra formulación preferida de cuatro colores comprende un amarillo de níquel-titanio (comercial) en mezcla con cualquiera de los colores antes mencionados.

A continuación compendiamos los sistemas de cuatro colores preferidos que incluyen composiciones de frita para ser mezclados entre sí.

25

30



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Formulación	Color	Pigmentos, (% en peso)	Formulación de fritta (% en peso)	
			1	2
A	amarillo	CdS - ZnS (90:10)	PbO-45 %	PbO-40 %
	rojo	CdS.Se (90:10)	SiO <sub>2</sub> -20 %	SiO <sub>2</sub> -25%
	azul	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - 30 %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12%
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40 %		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 %	CdO -15%	CdO-14%
negro (opcional)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> } cantidades iguales Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	Na <sub>2</sub> O-2%	SnO <sub>2</sub> -6%	
B	amarillo	PbO- 70 %	PbO- 45%	PbO- 40%
		SbO- 30 %		
	rojo	FeO	SiO <sub>2</sub> -20%	SiO <sub>2</sub> -25%
	azul	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - 30 %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12%
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 40 %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 30 %		CdO-15%	CdO-14%	
negro (opcional)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> } cantidades iguales Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	Na <sub>2</sub> O-2%	SnO <sub>2</sub> -6%	
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3%	Na <sub>2</sub> O-3%

Los agentes coloreantes o pigmentos de la capa de dibujo pueden ser pigmentos cerámicos, con un tamaño medio de partícula comprendido aproximadamente entre 0,5 y 2 micras, que se mezclan con la fritta en el ligante o vehículo. Preferiblemente, los pigmentos serán de un tamaño de partícula fino, de tal manera que el tamaño medio de partícula sea inferior a una micra aproximadamente. Los pigmentos que pueden utilizarse y su forma de empleo son conocidos por los expertos en la técnica.



-2

1           La frita que se ha de mezclar con las partículas de pigmento tendrá un tamaño de partícula comprendido aproximadamente entre 0,5 y 2 micras y preferiblemente entre alrededor de 0,5 y 1 micra.

5           Para poner en práctica el método de esta invención, la frita se mezclará con cada uno de los tres o cuatro colores, por ejemplo mezclando en una proporción tal que se obtenga una relación ponderal de color a frita comprendida aproximadamente entre 1:4 y 4:1 y preferiblemente entre 1:2 y 2:1, siendo el valor más preferido alrededor de 1:1. La frita y el color también pueden ser sinterizados entre sí para aumentar su estabilidad. Resultará evidente que aumentando la cantidad de frita en la mezcla de frita-color, aumentará la transparencia del color particular.

10           En una realización preferida de la invención, se aplica un vidrio o frita de bajo punto de fusión sobre una capa de dibujo de tres o cuatro colores como revestimiento protector de la misma. El revestimiento protector de frita protege generalmente a la capa de dibujo del ataque químico, y de la abrasión mecánica e inhibe la decoloración y el arrastre por lavado del color del dibujo. Además, el revestimiento protector de frita evita el contacto directo de la capa de dibujo, aplicada sobre artículos domésticos, con los alimentos o bebidas, sella el dibujo al artículo, impide la liberación de plomo y/o cadmio de la capa de dibujo, impide la sublimación, es decir, evita la vaporización del cadmio y del selenio de la capa de dibujo, cuando están presentes, y facilita la mezcla de colores durante la cocción.

15           El revestimiento protector de frita empleado para cubrir la capa de dibujo tendrá preferible pero no necesaria-



1 mente la misma formulación que la frita mezclada con cada uno de los cuatro colores. Así, por ejemplo, si el color amarillo es un amarillo de sulfuro de cadmio, la frita protectora y la frita mezclada con los colores contendrán óxido de cadmio.

5 La formulación de frita protectora puede tener cualquier viscosidad deseada para adaptarse a cualquier necesidad particular. Como resultará evidente al experto en este campo, la viscosidad o fluidez de la frita y su punto de fusión pueden modificarse variando las cantidades de alúmina, óxidos alcalinos y óxido de estaño y óxido de titanio si estos últimos están presentes.

10

Además de las fritas aquí descritas, en la patente estadounidense nº 2.734.840 se encuentran ejemplos de otras fritas que pueden ser empleadas como revestimiento protector.

15

El vidrio o frita de bajo punto de fusión es fundido previamente antes de su aplicación como revestimiento protector sobre la capa de dibujo. Así, los diversos óxidos antes mencionados pueden fundirse para formar un vidrio de acuerdo con técnicas convencionales. A continuación, el vidrio prefundido se pulveriza de manera que su tamaño medio de partícula esté comprendido aproximadamente entre 4 y 12 micras antes de su uso.

20

25

Es esencial que la frita así formada esté totalmente madura (fluída) a la temperatura de cocción de manera que se fusione a la capa de dibujo para formar una capa protectora sobre la misma y unir la capa de dibujo al artículo de cerámica.

30

La capa protectora de vidrio o frita o la frita que ha de ser mezclada con los pigmentos es incolora de manera que no interfiere ni enmascara los colores de la capa de dibujo.



1 Sin embargo, la capa protectora de frita puede contener un  
óxido metálico en una proporción comprendida aproximadamente  
entre 1 y 8 % en peso.

5 Sobre la capa de dibujo debe depositarse una cantidad  
del vidrio o frita de bajo punto de fusión tal que el reves-  
timiento protector de vidrio formado a continuación tenga  
un espesor comprendido aproximadamente entre 6 y 28 micras  
y preferiblemente entre unas 9 y 20 micras. Así, la relación  
de espesores del revestimiento protector de vidrio y de la  
10 capa de dibujo puede estar comprendido aproximadamente entre  
1:1 y 3,5:1 y preferiblemente entre 2:1 y 2,5:1.

15 La calcomanía de esta invención puede llevar cualquier  
soporte adecuado, por ejemplo un soporte seco arrancable o un  
montaje disolvente o bien puede ser una calcomanía deslizante  
de montaje en agua. El soporte puede ser de papel o de otro  
material adecuado como, por ejemplo, plástico o tejido.

20 Los tres o cuatro colores que forman la capa de dibu-  
jo son aplicados cada uno de ellos a un substrato tal como  
una hoja de soporte, en forma de una mezcla de color o pig-  
mento y frita. Sin embargo, también puede incluirse un medio  
o vehículo de impresión en el que el dibujo se forma por estar  
25 cido, en una proporción comprendida aproximadamente entre 20  
y 35 % en peso de vehículo, calculado sobre la composición de  
frita-pigmento y vehículo. Cuando se emplea este tipo de vehí-  
culo, la cantidad de frita presente en relación con la canti-  
dad de pigmento puede ser aumentada de manera que la relación  
de frita a pigmento esté comprendida aproximadamente entre  
30 10:1 y 2:1.

El medio o vehículo de impresión puede formarse, por  
ejemplo, a partir de uno o más materiales como aceites secan-



1 tes, barnices o resinas. Algunos ejemplos de resinas adecuadas son las resinas alquídicas, fenólicas, de urea-formaldehido, de melamina-formaldehido, poliésteres, melamina-alquidos, resinas vinílicas y acrílicas. Pueden incorporarse diversos aditivos a los vehículos, por ejemplo secativos, promotores y/o acelerantes.

5 La composición del medio o vehículo de impresión para la mezcla de color-frita variará con los pigmentos utilizados como agente colorante y con la cantidad de frita presente en la mezcla de color-frita. Aunque la formulación de tinta debe variar con el pigmento empleado, como saben los expertos en esta técnica, damos a continuación algunas formulaciones típicas de tinta, donde las partes están expresadas como partes en peso:

15	Ingredientes	1	2	3
	Gel nº 100 (barniz de linaza-resina alquídica gelificado con octoato de aluminio, suministrado por <u>Zobel Co.</u> )	10	12	15
	Linaza nº 4 (aceite de linaza con una viscosidad de 62,1 stokes)	10	-	-
20	Linaza nº 1 (aceite de linaza con una viscosidad de 14,4 stokes)	15	-	-
	Secativo de plomo	2	4	4
	Secativo de manganeso	2	4	4
	Aroplaz 2506 (resina alquídica suministrada por Archer-Daniels)	-	30	25
25	Aroplaz 1274 (resina alquídica suministrada por Archer-Daniels)	-	30	25
	Puffo nº 2 (agente de control tixotrópico suministrado por Mooney)	-	3	3
	Jalea de petróleo	-	-	5
	Pigmento	60	120	120
30	Frita	30	20	15



1           La capa de dibujo de la calcomanía en color de esta  
invención puede formarse por técnicas de impresión convencio-  
nales en seco o en mojado, empleando técnicas litográficas  
o de tamiz. Independientemente del método empleado, la técni-  
5           ca básica para formar la capa de dibujo comprende la forma-  
ción de tres o cuatro composiciones de color cerámico distin-  
tas, constituidas por una mezcla de frita, pigmento y opcio-  
nalmente un medio de impresión, deposición de una capa de una  
de las composiciones de color cerámico de mezcla de frita-pig-  
10           mento, con o sin medio de impresión, sobre un substrato barni-  
zado (por ejemplo aceite de linaza), secado de la capa deposi-  
tada empleando técnicas de secado convencionales y repetición  
de los procesos de deposición y secado independientes para cada  
una de las dos o tres composiciones adicionales de color ce-  
15           rámico, para formar la capa de dibujo. Después de que se ha  
secado el último depósito, se deposita sobre la capa de dibujo  
un revestimiento protector en forma de una frita o fundente  
de vidrio previamente fusionado. Si se desea, la capa de vi-  
20           drio o fundente previamente fusionado puede ser depositada  
inicialmente sobre el substrato o sobre la lámina de soporte,  
formando el dibujo sobre la capa de vidrio. Cuando la lámina  
de soporte que contiene la capa de dibujo y el revestimiento  
protector se coloca sobre una pieza vidriada de loza o cerá-  
25           mica y se cuece, la frita mezclada con los pigmentos hace  
que los colores se mezclen y fluyan unidos de manera que el  
revestimiento protector de fundente de vidrio prefundido fu-  
siona y une fuertemente la capa de dibujo al artículo de loza.

30           La frita protectora puede ser aplicada sobre el dibu-  
jo por diversos métodos como, por ejemplo, a través de un ta-  
miz de seda, por impresión offset o por impresión de una pe-



1 lícula transparente sobre el dibujo y después espolvoreo de  
frita profundida sobre la película. Si se desea, la operación  
de espolvoreo puede eliminarse incorporando la frita a una  
película tal como un barniz, aceite o resina de impresión.

5 La capa de dibujo puede formarse por la técnica de  
impresión en mojado descrita en la patente francesa número  
72/37.241.

10 Es evidente que el dibujo coloreado original se se-  
para o descompone en tres o cuatro imágenes diferentes, una  
para cada uno de los colores y placas o plantillas de impre-  
sión formadas para cada imagen, según se utilice una técnica  
litográfica o de tamiz.

15 El barniz se depositará por impresión offset, a tamiz  
o similar sobre las placas o plantillas de impresión y des-  
pués será transferido a una manta y posteriormente a una hoja  
de soporte o substrato tal como un soporte de papel. Después  
de depositar o pulverizar la primera composición de color ce-  
rámico y secarla, se repite el barnizado, deposición y secado  
para cada una de las tres composiciones de color cerámico res-  
20 tantes para formar la capa de dibujo.

25 El orden de deposición de los cuatro colores es pre-  
feriblemente de oscuro a claro, es decir, azul, amarillo y ro-  
jo, a diferencia de la impresión convencional de colores en  
la que se hace lo contrario. Cuando se emplea un cuarto color,  
es decir, negro, el negro se depositará antes del azul. Sin  
embargo, el orden de deposición puede ser invertido desde cla-  
ro a oscuro en este método sin que se observe ningún efecto  
perjudicial sustancial.

30 Una vez que se ha completado la calcomanía, se trans-  
fiere al artículo de loza o cerámica en la forma habitual. Es



1 decir, la calcomanía se coloca sobre el artículo humedecido  
y el papel se retira deslizándolo desde la parte inferior  
de la calcomanía. Después el artículo se cuece a una tempe-  
5 ratura relativamente baja y la frita en mezcla con el pigmen-  
to y con el revestimiento protector de vidrio pulverizado  
se funde formando una parte integrante del artículo de loza  
y proporcionando una capa vítrea que protege al pigmento de  
las acciones químicas o mecánicas. En el caso de las calco-  
manías sobre vidriado, puede utilizarse una temperatura rela-  
10 tivamente baja cuando la frita mezclada con los colores y la  
capa de frita protectora están formadas por vidrio profundi-  
do que funde a una temperatura mucho más baja que la neces-  
aria para fundir las materias primas que constituyen el vidria-  
do sobre la cerámica. La temperatura de cocción habitual re-  
15 querida para esta operación está comprendida entre 1000 y  
1500°F (538 y 816°C). Debemos insistir especialmente en este  
momento en que esta baja temperatura, a diferencia de las  
altas temperaturas empleadas en la aplicación del vidriado  
a toda la pieza, no actúa destruyendo o estropeando los co-  
20 lores de los pigmentos usados. En esta calcomanía, como en  
las calcomanías totalmente sobre vidriado, el vidriado se  
aplica antes de transferir la calcomanía a la placa y por lo  
tanto la calcomanía no es sometida a altas temperaturas. Pe-  
ro en este caso, para proteger la calcomanía y formar un di-  
25 bujo permanente, puede utilizarse sobre los pigmentos un  
vidrio de bajo punto de fusión. El pigmento queda protegido  
de la misma manera que en las calcomanías bajo vidriado pero  
el color no es estropeado por la aplicación de temperaturas  
muy elevadas como las requeridas en el vidriado. Los pigmen-  
30 tos de los tipos que son afectados por el contacto con el vi



1        drio fundido, en este caso son afectados solamente en la su-  
perficie y no en grado suficiente para estropear el color  
de la calcomanía.

5        Sobre la calcomanía completa puede disponerse una ca-  
pa de soporte y protección final. Esta capa puede ser un bar-  
niz, una laca o una sustancia similar. Esta capa sirve para  
proteger la lámina de calcomanía durante su almacenamiento  
y transporte y se volatiliza cuando se aplica calor a la mis-  
ma. También es útil durante la transferencia de las calcoma-  
nías montadas en agua ya que protege a la capa de vidrio pul-  
10        verizada del agua.

15        Las calcomanías de esta invención pueden emplearse  
como decoraciones de cerámica, vidrio, loza, esmaltes de alu-  
minio o cualquier otro artículo que funda a 1500°F (816°C) o  
menos.

Se observará que esta descripción se ha dado a títu-  
lo de ejemplo solamente y no pretendemos que limite el alcan-  
ce de la invención.

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

REIVINDICACIONES

25        1. Un método de formación de una calcomanía cerámi-  
ca que comprende una capa de dibujo en color, caracterizado  
por formar la capa de dibujo depositando independientemente  
sobre un substrato por lo menos tres composiciones de color  
cerámico, en figuras que se superponen hasta el grado desea-  
do para producir, después de la cocción, por lo menos tres  
de estos colores y colores adicionales donde se ha producido  
la superposición, incluyendo estos colores por lo menos un  
30        color azul, un color rojo y un color amarillo, estando cons-



1 tituído cada color por un pigmento cerámico en mezcla con una  
frita, que a su vez contiene un constituyente de cadmio y se-  
car cada depósito de composición de color cerámico antes de  
depositar la siguiente composición de color cerámico para for-  
5 mar la capa de dibujo.

2. Un método según la Reivindicación 1, caracteriza-  
do por depositar cuatro composiciones de color sobre el subs-  
trato y porque el cuarto color es negro.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2, carac-  
10 terizado porque dicha frita contiene por lo menos un 5 % en  
peso del constituyente de cadmio.

4. Un método según las Reivindicación 1, 2 ó 3, ca-  
racterizado porque el color amarillo comprende sulfuro de cad-  
mio y sulfuro de cinc y la frita contiene cadmio metálico en  
15 forma de un óxido o sales del mismo.

5. Un método según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, ca-  
racterizado porque el color amarillo comprende una mezcla de  
óxido de plomo y óxido de antimonio.

6. Un método según la Reivindicación 4, caracteriza-  
20 do porque el color rojo comprende una mezcla de sulfuro de  
cadmio y selenio, el color azul comprende una mezcla de óxi-  
dos de cobalto, cromo y aluminio y además hay un color negro  
que comprende una mezcla de óxidos de cobalto, cromo y hierro.

7. Un método según la Reivindicación 5, caracteriza-  
25 do porque el color rojo comprende óxido ferroso, el color azul  
comprende una mezcla de óxidos de cobalto, cromo y aluminio y  
además hay un color negro que comprende una mezcla de óxidos  
de cromo y hierro.

8. Un método según la Reivindicación 4, caracterizado  
30 porque la frita comprende de 0 a aproximadamente 40 % en peso



1 de sílice, de 0 a aproximadamente 60 % en peso de óxido de plomo, de 0 a aproximadamente 15 % en peso de óxido bórico, de 5 a 50 % en peso aproximadamente de óxido de cadmio y de 0 a aproximadamente 10 % en peso de un álcali.

5 9. Un método según la Reivindicación 4, caracterizado porque la frita comprende alrededor de 10 a 60 % en peso de óxido de plomo, alrededor de 15 a 65 % en peso de sílice, alrededor de 0 a 10 % en peso de dióxido de titanio y alrededor de 2 a 15 % en peso de óxido de estaño.

10 10. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones para la formación de una calcomanía sobre vidrio, que comprende un soporte o una lámina de substrato, una capa de dibujo dispuesta sobre el soporte o la lámina de substrato y una capa protectora de una frita de vidrio de bajo punto de fusión dispuesta sobre la capa de dibujo, cuyo método se caracteriza por aplicar una frita de vidrio de bajo punto de fusión sobre la capa de dibujo.

15 11. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque las composiciones de color cerámico comprenden un medio o vehículo de impresión además de la frita y el pigmento.

20 12. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque cada una de las composiciones de color cerámico comprende una mezcla de frita y un pigmento, en una relación ponderal de frita a pigmento comprendida aproximadamente entre 4:1 y 1:4.

25 13. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la etapa de deposición de las composiciones de color sobre un substrato incluye la deposición de las mismas sobre un substrato barnizado.

30



1                    14. Se reivindica por último como objeto  
sobre el que ha de recaer la patente de invención que se so  
licita: UN METODO DE FORMACION DE UNA CALCOMANIA CERAMICA.

5                    Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de veintisiete  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 2 Noviembre 1.973

BERNARDO UNGRIA

D.P.

10

15

20

25

30