

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 045 057**

21 Número de solicitud: 202430423

51 Int. Cl.:

C03C 8/04 (2006.01)
C04B 41/89 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.05.2024

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.11.2025

71 Solicitantes:

ESMALGLASS, SAU (100.00%)
Ctra. CV-20 km 2.3 - Aptdo. 194
12540 VILLARREAL (Castellón) ES

72 Inventor/es:

APARISI VENTURA, Juan Francisco;
GRANEL CABEDO, Fidel;
RAMOS CLEMEN, Antonio José;
CANTAVELLA ROCHERA, Carmen;
BARBERÀ CASTILLO, Eric;
PATERNA LÓPEZ, Juan José;
PACHECO MOLÉS, José Manuel;
GÓMEZ TENA, Maria Pilar y
MORENO BERTO, Arnaldo Vicente

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **FRITA PARA VIDRIADO CERÁMICO, VIDRIADO Y BALDOSA ASÍ PRODUCIDA, Y
PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE BALDOSAS**

57 Resumen:

Frita para vidriado cerámico, vidriado y baldosa así producida, y procedimiento de fabricación de baldosas.

La presente invención se refiere a una frita para vidriado de baldosas, caracterizada por que comprende, en porcentaje de masa, respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 11,5-20,5; CaO 7,0-10,0; MgO 0,5-3,5; SiO_2 55,5-63,0; ZnO 1,0-5,5 y SrO en una proporción comprendida entre 1,0-9,0, a un vidriado para baldosas y a una baldosa que comprende el vidriado definido anteriormente, así como al procedimiento de fabricación de una baldosa recubierta por vidriado en el cual la aplicación de esmalte líquido derivado de la frita definida se realiza en dos etapas

- una primera aplicación a filera sobre un soporte cerámico crudo de la composición de esmalte líquido a alta densidad,
- una segunda aplicación a filera de la composición de esmalte líquido o una aplicación mediante la técnica "airless" a baja densidad, obteniendo una pieza precursora de baldosa recubierta por vidriado que mediante occión y procesado de la pieza precursora anterior da lugar a una baldosa recubierta por vidriado.



Fig. 1a)

ES 3 045 057 A1

DESCRIPCIÓN**FRITA PARA VIDRIADO CERÁMICO, VIDRIADO Y BALDOSA ASÍ PRODUCIDA, Y PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE BALDOSAS****SECTOR DE LA TÉCNICA**

5

La presente invención se refiere a una frita que da lugar a un vidriado cerámico, a la baldosa final que está recubierta con dicho vidriado y a un procedimiento de obtención de baldosas. Permite crear un vidriado con una mayor resistencia al rayado. Es nueva familia de vidriados transparentes pulidos para baldosas de gres porcelánico a partir de esmaltes aplicados en húmedo, con prestaciones mecánicas y estéticas no alcanzables con las composiciones de esmalte actuales.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

Se conoce en el estado de la técnica la existencia de vidriados como acabado en baldosas. Estos vidriados presentan una textura mate sedosa suave, satisfaciendo así las demandas del mercado, dado que este tipo de acabado superficial es uno de los más solicitados en la actualidad. Sin embargo, los vidriados transparentes mates pulidos existentes en la actualidad tienen una baja resistencia al rayado y una baja resistencia al desgaste por abrasión. Estas deficiencias técnicas limitan su uso en productos que vayan a exponerse a un elevado tránsito.

20

Aunque en la actualidad existen en el mercado vidriados mates transparentes pulidos para gres porcelánico, no poseen la combinación de propiedades estéticas y técnicas que el mercado solicita, en concreto: alta resistencia al rayado y al desgaste por abrasión, nula retención de suciedad, transparencia y textura mate sedosa de alta estirada. La expresión “alta estirada hace referencia a que la superficie final queda totalmente uniforme y estirada sin rugosidades o alteraciones.

25

30

Las fritas, composiciones de arena y sosa para fabricar vidrio, utilizadas en las composiciones de esmaltes mates transparentes actuales se basan en los sistemas con alto contenido en Al_2O_3 del tipo Al_2O_3 -BaO (con o sin ZnO) y Al_2O_3 -CaO-MgO (con o sin ZnO).

35

El artículo de Partyka J.; Leśniak M.; *Preparation of glass-ceramic glazes in the SiO_2 - Al_2O_3 -CaO-MgO- K_2O - Na_2O -ZnO system by variable content of ZnO*; Ceramics International (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.077>; hace referencia a

un esmalte vitrocerámico, adecuado para recubrir materiales cerámicos, preparado a partir de una frita de composición, en porcentaje en peso $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 6,06 para todos los casos, siendo un ejemplo de frita: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 6,06, K_2O 2,41; Na_2O 2,46; CaO 8,14; MgO 5,60 y ZnO 3,74. Sin embargo estas fritas no contienen óxido de estroncio y la finalidad del estudio es únicamente analizar diversos contenidos de óxido de Zn, de los cuales se resalta su capacidad decorativa. Por lo tanto, del artículo no se deduce que una baldosa recubierta con un vidriado preparado con esa frita, consiga los objetivos de la presente invención, de mayor resistencia al rayado, al ensuciamiento y a la abrasión.

El artículo de Lesniak M; Jastrzebski W.; Gajek M.; Partyka J.; Dorosz D.; Sitarz M., *The structure of model glasses of the amorphous phase of glass-ceramic glazes from the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO}$ system*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 515 (2019) 125–132, divulga un esmalte vitrocerámico, adecuado para recubrir materiales cerámicos, preparado a partir de una frita de composición, en porcentaje en peso, a modo de ejemplo, SiO_2 75,11; Al_2O_3 12,10; K_2O 3,42; Na_2O 1,68; CaO 3,52; MgO 1,42; ZnO 2,50. En este artículo el sistema citado es diferente al de la presente invención, pues al menos se distingue en que no comprende SrO , y no se deduce que una baldosa recubierta con un vidriado preparado con esa frita, consiga los objetivos de la presente invención de mayor resistencia al rayado, al ensuciamiento y a la abrasión.

El documento *Non-isothermal crystallization kinetics of transparent glass-ceramic phosphors containing calcium magnesium aluminosilicate nanocrystals*; *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18, 6195–6200, 2018, describe un esmalte vitrocerámico, preparado a partir de una frita de composición, en porcentaje en moles $20\text{CaO-15MgO-50SiO}_2\text{-10Al}_2\text{O}_3\text{-5ZnO}$, que está dopado con $0.5\text{Eu}^{3+}/0.1\text{Sm}^{3+}$, y del cual se prevé su uso en la industria óptica.

Las fases cristalinas desvitrificadas a partir de estas fritas convencionales durante el tratamiento térmico son principalmente silicoaluminatos alcalinotérreos, silicatos de cinc y fases alotrópicas de cuarzo, y el tamaño de cristal formado es del orden de las 5 μm . El número y dimensiones de estas fases condicionan las prestaciones técnicas y estéticas del vidriado final. Como cualquier proceso de cristalización, la desvitrificación a partir de fritas se ve afectada por la velocidad de calentamiento y de enfriamiento del ciclo térmico a que se ven sometidas, en este caso, el ciclo de cocción industrial de las baldosas que recubren. En la práctica, la etapa de enfriamiento de dicho ciclo se encuentra pobremente regulada, no pudiéndose controlar la velocidad real a la que transcurre. Ello provoca que la formación de cristales se produzca igualmente sin un control de ésta, lo que hace que

una determinada composición de frita pueda desvitrificar mayor o menor número de cristales o de mayor o menor tamaño en un mismo horno de cocción. Este hecho se acentúa cuando se utilizan diferentes hornos, aunque los ciclos térmicos sean teóricamente los mismos.

5

En la técnica actual, se aplica el esmalte de protección de tres formas distintas: a campana, a filera o en cabina a baja presión "airless". En la campana, se forma una cortina de esmalte que es atravesada por la pieza. En filera, también se forma una cortina de esmalte que es atravesada por la pieza. Tanto a campana como a filera se trabaja a mayor densidad el esmalte. Por último, en la aplicación a baja presión "airless", el esmalte se trabaja a baja densidad, y es pulverizado por medio de boquillas sobre la pieza.

10

El procedimiento de fabricación de baldosas en el estado de la técnica consiste en las siguientes etapas:

15

i) Prensado del soporte de gres porcelánico (base sobre la que se realizan todas las aplicaciones) para obtener piezas crudas a partir de una composición de atomizado.

ii) Secado del soporte de gres porcelánico en secadero para eliminar la humedad de las piezas.

20

iii) Aplicación del engobe/fondo, normalmente a campana y alta densidad, para cubrir el soporte y evitar los problemas de desgasificación.

iv) Aplicación de la decoración digital mediante máquinas de decoración digital, si no se desea una pieza neutra.

v) Aplicación de esmalte, que puede realizarse a campana, filera o cabina airless, a baja densidad ($1,25-1,35\text{g/cm}^3$).

25

vi) Cocción y resto del procesado de la baldosa.

La pieza así construida se trata en horno para la producción de la baldosa.

Según la presente invención la etapa v) del procedimiento se desdobra en dos pasos:

30

v1) primera aplicación a filera de la composición de esmalte aplicada a alta densidad.

v2) segunda aplicación según la técnica seleccionada entre "airless" y a filera, de la composición de esmalte.

35

Lo que aporta esta doble aplicación que se realiza en las etapas v1) y v2) es la creación de una doble capa que reacciona dando a la pieza final las propiedades mecánicas buscadas.

En esta tecnología se denomina “alta densidad” a una densidad comprendida entre 1,45-1,55g/cm³. Así se distingue de la aplicación “a baja densidad” que se refiere a una densidad comprendida entre 1.15-1.25g/cc, y que es la requerida por un tipo de maquinaria como puede ser la aplicación *airless* con boquillas.

5

En el caso de los vidriados mates transparentes es necesario que los índices de refracción de las fases cristalinas presentes y de la fase vítrea en la que están dispersas sea muy similar, de forma que la luz incidente no se desvíe al incidir con aquéllas dando lugar a un reflejo difuso (opalescencia/opacidad), sino que las atraviese sin desviarse permitiendo ver la superficie cubierta por el vidriado. La diferencia de los índices de refracción de las fases cristalinas presentes y de la fase vítrea no debe ser superior al 2%.

Para resolver los problemas del estado de la técnica enunciados más arriba es necesario diseñar composiciones de esmalte que den lugar a vidriados vitrocristalinos mates transparentes por desvitrificación de fases cristalinas durante los ciclos de cocción industriales a partir de su fracción vítrea (la proveniente de las fritas) con las siguientes características: índice de refracción similar al de la fase vítrea residual presente en el vidriado y microdureza y tenacidad a la fractura elevadas. Además, el conjunto fase vítrea residual-fases cristalinas (número, tamaño y distribución) no debe estar sujeto a tensiones internas que puedan liberarse en forma de rotura al ser sometido el vidriado a alguna acción mecánica externa (impacto, corte, etc.).

La presente invención proporciona un vidriado transparente pulido para baldosas de gres porcelánico a partir de esmaltes aplicados en húmedo, es decir mediante la doble aplicación de una composición de esmalte líquido con granilla.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En la presente memoria la expresión “vidriado” hace referencia al esmalte ya integrado en la baldosa, es decir la capa que recubre la baldosa y “esmalte” hace referencia al material aplicado sobre el soporte de gres porcelánico, que originará el vidriado que cubrirá la baldosa.

En la presente memoria se debe entender cuando se menciona “porcentaje”, aunque no aparezca el símbolo, que el valor numérico va seguido de “%”, por ejemplo: “porcentajes en masa: Al₂O₃ 11,5-20,5; CaO 7,0-10,0; MgO 0,5-3,5; SiO₂ 55,5-63,0; ZnO 1,0-5,5, y

SrO" equivale a: Al_2O_3 11,5-20,5%; CaO 7,0-10,0%; MgO 0,5-3,5%; SiO_2 55,5-63,0%; ZnO 1,0-5,5%, y SrO 1,0-9,0%".

La presente invención se refiere, en primer lugar, a una frita para vidriado de baldosas,
5 caracterizada por que comprende, en porcentaje de masa, respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 11,5-20,5; CaO 7,0-10,0; MgO 0,5-3,5; SiO_2 55,5-63,0; ZnO 1,0-5,5, y SrO en una proporción comprendida entre 1,0-9,0 respecto a la masa total de la frita.

Todos los porcentajes indicados, salvo que se exprese de forma explícita otra cosa, son
10 porcentajes en masa respecto a la masa total de la frita.

Según realizaciones particulares adicionales, la frita para vidriado de baldosas, comprende en porcentaje de masa respecto a la masa total de la frita, además, K_2O , en una proporción comprendida entre 1,0-7,5 %.

15 Según realizaciones particulares adicionales, la frita para vidriado de baldosas, comprende en porcentaje de masa, respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 11,5-20,5; BaO 0-1,5; B_2O_3 <0,5; CaO 7,0-10,0; SrO 1,0-9,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5; MgO 0,5-3,5; PbO <0,5; K_2O 1,0-7,5; SiO_2 55,5-63,0; Na_2O 1,0-3,5; TiO_2 <0,5; ZnO 1,0-5,5 y
20 ZrO_2 <1,0.

Según realizaciones particulares adicionales, la frita para vidriado de baldosas comprende en porcentaje de masa, respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 11,5 – 13,5; BaO <0,5; B_2O_3 <0,5; CaO 8,0 – 10,0; SrO 1,0 – 2,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5;
25 MgO 0,5 – 1,5; PbO <0,5; K_2O 6,5 – 7,5; SiO_2 61,0 – 63,0; Na_2O 1,0 – 2,0; TiO_2 <0,5; ZnO 3,5 – 5,5 y ZrO_2 <0,5.

Según realizaciones particulares adicionales, la frita para vidriado de baldosas comprende en porcentaje de masa, respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 16,0 – 18,0;
30 BaO <0,5; B_2O_3 <0,5; CaO 8,0 – 10,0; SrO 7,0 – 9,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5; MgO 2,5 – 3,5; PbO <0,5; K_2O 1,0 – 2,0; SiO_2 55,5 – 57,5; Na_2O 1,0 – 2,0; TiO_2 <0,5; ZnO 2,0 – 4,0 y ZrO_2 <1,0.

Según realizaciones particulares adicionales, la frita para vidriado de baldosas comprende en porcentaje de masa, respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 18,5 – 20,5;
35 BaO 0,5 – 1,5; B_2O_3 <0,5; CaO 7,0 – 9,0; SrO 3,0 – 5,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5;

MgO 1,5 – 2,5; PbO <0,5; K₂O 4,0 – 5,0; SiO₂ 56,5 – 58,5; Na₂O 2,5 – 3,5; TiO₂ <0,5; ZnO 1,0 – 2,0; ZrO₂ <1,0.

Estas composiciones de fritas dan lugar a vidriados vitrocrystalinos mates, transparentes pulidos exentos de porosidad (para un gres porcelánico el poro debe ser inferior a 50 micras, y preferentemente no debe haber poros) y con microestructuras tales que les proporcionan las adecuadas propiedades mecánicas sin menoscabo de la resistencia química y al ensuciamiento, solicitadas para ser utilizados de manera fiable como recubrimiento de baldosas de gres porcelánico. Además, poseen la expansión térmica adecuada para asegurar su correcto acoplamiento sobre el engobe y soporte sobre los que se vayan a depositar.

La molturación y tamizado de las fritas desarrolladas da lugar a los granitos/granillas. Granillas y granito son términos que se usan indistintamente en esta memoria.

Las fritas se transforman en granitos/granillas para ser uno de los componentes de una composición de esmalte líquido que se transforma en el vidriado que recubre la baldosa recubierta por vidriado de la invención.

La presente invención se refiere, además, a un vidriado vitrocrystalino, mate, transparente que comprende una frita como la definida anteriormente.

La presente invención se refiere, además, a un vidriado vitrocrystalino, mate, transparente, obtenido a partir de una frita como la definida anteriormente. El vidriado es la capa final que recubre la superficie de la baldosa.

La presente invención se refiere también a una baldosa que comprende el vidriado definido anteriormente.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento de fabricación de una baldosa recubierta por vidriado que comprende:

- a) obtención de una frita como la que se ha definido anteriormente,
- b) molturación y tamizado de la frita obtenida, obteniendo granilla,
- c) preparación de una composición de esmalte líquido que comprende la granilla obtenida en la etapa anterior y agua,
- d) llevar a cabo una primera aplicación a filera sobre un soporte cerámico crudo de una composición de esmalte líquido obtenida, a alta densidad,

- f) llevar a cabo una segunda aplicación a filera de una composición de esmalte líquido, a alta densidad, o una aplicación mediante la técnica “airless” a baja densidad, obteniendo una pieza precursora de baldosa recubierta por vidriado y
- g) cocción y procesado de la pieza precursora anterior obteniendo una baldosa recubierta por vidriado.
- 5

Además de la granilla y el esmalte, la composición de esmalte líquido comprende agua y, opcionalmente, aditivos.

- 10 Estos aditivos son aditivos convencionales utilizados normalmente en esta tecnología, apropiados para mantener la granilla en suspensión, apropiados para conseguir una buena aplicación y homogénea, y que no proporcionen problemas de porosidad tras la cocción de la pieza.
- 15 Ejemplos de aditivos pueden ser uno o más agentes dispersantes, agentes ligantes, agentes espesantes, agentes antisedimentación, agentes nivelantes, agentes humectantes, agentes reticulantes, agentes antiespumantes, agentes coalescentes o mezclas de ellos
- 20 La composición de los esmaltes líquidos obtenidos en la etapa c) según la invención es la siguiente:
- Granitos (producidos a partir de la nueva frita/s desarrollada): 45-50%
 - Agua: 40-50%
 - Aditivos: 0-5%.
- 25 Según realizaciones particulares, en la etapa c) la composición de esmalte obtenida comprende, respecto a la masa total de la composición:
- granitos producidos a partir de la frita: 45-50%
 - agua: 40-50%
- 30 - aditivos: 0-5%.

Según realizaciones particulares, una vez se dispone de la granilla, se realiza la preparación de la composición de esmalte líquido (etapa c)) que comprende: esmalte, granilla, agua y opcionalmente, aditivos.

- 35 Según realizaciones particulares, en primer lugar, de la frita desarrollada se produce una granilla/granito mediante molturación de la frita (etapa b), por ejemplo, en molinos que

consiguen romper la frita a un determinado tamaño o granulometría específica (125-80 micras) o incluso (125-0 micras) para obtener el granito final deseado, opcionalmente, pasando por un proceso de desferrización para asegurar la no presencia de partículas imantables, para conseguir una granulometría específica. Una vez se dispone de la granilla, se realiza la preparación de la composición de esmalte líquido (etapa c)) que comprende esmalte, granilla, agua y opcionalmente, aditivos.

Para la obtención del esmalte líquido (etapa c)), según realizaciones particulares, se dosifican cada uno de los componentes del esmalte siguiendo un orden para que vayan homogeneizando durante un tiempo determinado según la mezcla a preparar, hasta obtener una mezcla homogénea con los parámetros de densidad y viscosidad apropiados. Previo a la descarga del material de la instalación en la que se encuentra, la mezcla es tamizada para evitar la presencia de grumos y asegurar que la mezcla es totalmente homogénea.

La densidad y la viscosidad apropiadas serán los valores de estos parámetros habituales en la técnica, y que permitan la posterior aplicación del esmalte líquido según las etapas d) y f) definidas. Por ejemplo, para la aplicación de un esmalte mediante la técnica de filera, la viscosidad puede estar comprendida entre 30 y 40 segundos medida en Copa Ford de 4 m.

Se preparan esmaltes con las fritas definidas de acuerdo con la invención, para la primera y segunda aplicación sobre el soporte cerámico, ya que la combinación de esmaltes proporciona también las propiedades finales buscadas.

Los esmaltes que se utilizan en cada una de estas aplicaciones correspondientes a las etapas d) y f) – primera aplicación y segunda aplicación - comprenden una mezcla de la frita desarrollada, transformada en granito de la granulometría requerida y aditivos.

Los esmaltes para la primera y para la segunda aplicación pueden ser iguales o distintos. Los esmaltes para la primera y para la segunda aplicación tienen los componentes que se han indicado anteriormente y dichos componentes pueden estar en las proporciones indicadas anteriormente.

En el caso de que sean distintos en composición, el esmalte para la primera aplicación y para la segunda aplicación pueden estar en diversas proporciones entre sí. Por ejemplo,

pueden estar en cualquier proporción en peso comprendida entre 1:99 y 99:1, tal como 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90.

5 La primera etapa de aplicación a filera de la composición de esmalte según el procedimiento de la invención se realiza aplicando la composición a densidad comprendida entre 1,45-1,55 g/cm³, llamada “alta densidad”:

10 La segunda etapa de aplicación de la composición de esmalte se puede realizar aplicando la composición a filera a densidad comprendida entre 1,45-1,55g/cm³, o mediante la técnica “airless” a densidad comprendida entre 1.15-1.25g/cc.

La aplicación a filera es más conveniente que la aplicación a campana porque tiene más parámetros para poder controlar la caída del material como la presión y apertura, mientras que la aplicación a campana depende más de la gravedad.

15 La cocción es la etapa en la que la pieza precursora de la baldosa recubierta por vidriado, es decir, el soporte cerámico con la composición de esmalte líquido, doblemente aplicada previamente, tras ser secado, es sometido a un ciclo específico de calefacción a una determinada temperatura y tiempo, para obtener la baldosa cerámica final.

20 Los tiempos de cocción van a depender de las necesidades concretas del producto final. A modo de ejemplo, los ciclos de cocción pueden estar entre 50-70min con temperaturas máximas de cocción entre 1180 y 1220°C. También es importante destacar que mediante la regulación de la etapa de enfriamiento (más rápido) se puede favorecer la obtención de resistencia al rayado más elevada.

Tras la cocción, la operación llamada “procesado” se refiere a un proceso de pulido de la baldosa cerámica para obtener una baldosa pulida.

30 Una de las innovaciones del procedimiento radica en la doble aplicación en húmedo de las composiciones de esmalte. La expresión “en húmedo” se refiere a la doble aplicación de la composición de esmalte.

35 La invención logra microestructuras específicas para conseguir esta combinación de propiedades técnicas y estéticas, para lo cual es imprescindible poder medir con precisión las propiedades mecánicas de las superficies vidriadas. Dado que ello no es posible haciendo uso de los métodos convencionales, se hace necesario recurrir a otros ensayos

para conocer el verdadero comportamiento de los vidriados frente a las agresiones mecánicas para poder diseñarlos con criterios técnicos rigurosos y poder valorar la relación existente entre su composición, naturaleza y microestructura, y sus prestaciones mecánicas en condiciones habituales de utilización. Se han estudiado diferentes métodos de medida para obtener valores que nos permitan obtener la resistencia al rayado. De todos los métodos ensayados, se ha considerado el más adecuado el método de indentación dinámica siguiendo el procedimiento de ensayo correspondiente a la norma EN1071-3:2005.

La obtención de composiciones de esmalte según la presente invención da lugar a vidriados vitrocrystalinos mates transparentes con resistencias al rayado y al desgaste por abrasión similares a las del gres porcelánico denominado "técnico" y, por ende, muy superiores a las de los vidriados mates transparentes actualmente en el mercado. Además, el procedimiento desarrollado para aplicar el producto final permite conseguir las propiedades técnicas mencionadas: una resistencia al rayado similar al porcelánico pulido/sin pulir, alta resistencia química y baja porosidad.

Se han formulado, a modo de ejemplo, una serie de composiciones de esmalte para aplicación en húmedo (granillas/granulados) (granulados es otra forma de llamar a los granitos o granillas). Estas composiciones dan lugar a vidriados vitrocrystalinos mates transparentes pulidos exentos de porosidad y con microestructuras tales que les proporcionen las adecuadas propiedades mecánicas sin menoscabo de la resistencia química y al ensuciamiento solicitadas para ser utilizados de manera fiable como recubrimiento de baldosas de gres porcelánico.

Según la presente invención se obtiene un material homogéneo con grandes partículas de cuarzo y otros cristales como los de mullita embebidos en una matriz vítrea. Estos cristales, confieren dureza al vidriado y hacen que propague en menor medida la raya y con menores anchuras de éstas.

Breve descripción de las figuras

En la **figura 1** se muestran micrográficas los siguientes materiales:

- 1a) mármol
- 1b) granito
- 1c) porcelánico técnico pulido

- 1d) Porcelánico técnico pulido (II)
- 1e) esmalte mate
- 1f) esmalte brillo
- 1g) P1T2 (1205°C-60') (pieza de acuerdo con la invención, *prueba 1*, T2 en la tabla 1)

5

En la **figura 2** se muestran las imágenes de rayas obtenidas durante el ensayo de rayado para las muestras:

Figura 2a): PRUEBA 2 T1,

Figura 2b): PRUEBA 2 T2,

10 Figura 2c): PRUEBA 2 T3,

Figura 2d): PRUEBA 2 T4,

Figura 2e): PRUEBA 2 T5,

Figura 2f): PRUEBA 2 T6 y

Figura 2g): PRUEBA 2 T7:

15

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

20 Las composiciones de esmalte concretas preparadas, denominadas ML, que comprenden las fritas de acuerdo con la invención, rotas como granito mediante molturación y tamizado para obtener granitos con granulometría entre 125 y 0 micras, y aditivos específicos para aplicación vía húmeda con unas características específicas.

25 A continuación se pasa a describir varios modos de realización de la invención, como ejemplo ilustrativo y no limitativo de ésta.

La preparación de las fritas se realizó siguiendo los procedimientos habituales. Se formula la frita en óxidos según los ejemplos y se funde a nivel de laboratorio para obtener la frita. Luego dicha frita se rompe como granito.

30

Se prepararon las fritas correspondientes a los “ejemplos 1, 2 y 3” con la composición que se muestra en la tabla 1:

Óxido	% masa	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Al ₂ O ₃	11,5-20,5	11,5 – 13,5	16,0 – 18,0	18,5 – 20,5
BaO	0-1,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,5 – 1,5

B₂O₃	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
CaO	7,0-10,0	8,0 – 10,0	8,0 – 10,0	7,0 – 9,0
SrO	1,0-9,0	1,0 – 2,0	7,0 – 9,0	3,0 – 5,0
P₂O₅	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
Fe₂O₃	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
Li₂O	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
MgO	0,5-3,5	0,5 – 1,5	2,5 – 3,5	1,5 – 2,5
PbO	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
K₂O	1,0-7,5	6,5 – 7,5	1,0 – 2,0	4,0 – 5,0
SiO₂	55,5-63,0	61,0 – 63,0	55,5 – 57,5	56,5 – 58,5
Na₂O	1,0-3,5	1,0 – 2,0	1,0 – 2,0	2,5 – 3,5
TiO₂	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5
ZnO	1,0-5,5	3,5 – 5,5	2,0 – 4,0	1,0 – 2,0
ZrO₂	0,1-1,0	0,1-0,5	0,1-1,0	0,1-1,0

Estas proporciones se han desarrollado como óptimas para el propósito de proporcionar las condiciones deseadas de cristalización y buen aspecto superficial en el sistema de vidriado brillo estructura Zn-Al-Ca-Mg.

5

Como puede observarse en la tabla 1 anterior, las microestructuras nuevas creadas corresponden a sistemas Zn-Al-Ca-Mg-Sr, con la aportación de otros óxidos. Pero Zn-Al-Ca-Mg-Sr son los óxidos mayoritarios, aparte de sílice, y diferenciadores para la obtención del objetivo final de la alta resistencia al rayado.

10

Con las nuevas formulaciones se obtuvieron granitos mediante un proceso de molturación y tamizado con granulometría específica entre 125 y 80 micras.

El procedimiento para obtener los granitos consistió en la molturación de cada una de las fritas mediante molinos y su posterior tamizado para obtener la granulometría necesaria (125-80 micras o 125-0 micras).

15

Después de la molturación y el tamizado se realizó una operación de desferrización para asegurar que no había presencia de partículas imantables.

20

A continuación se prepararon esmaltes según la etapa c) definida y las composiciones dadas para las proporciones de los componentes. Para la obtención de los esmaltes se usaron las fritas del ejemplo 1 del ejemplo 2 de la tabla 1 anterior.

Obtención de vidriados de la invención y experimentos de rayado de baldosas

Se utilizaron muestras obtenidas según la invención llamadas “Prueba1” y “Prueba2”. La muestra “Prueba1” se preparó con una aplicación de un esmalte preparado a partir de la frita del ejemplo 1 de la tabla 1, y una aplicación posterior del material de la frita según el ejemplo 2 de la tabla 1.

En la muestra “Prueba2” se utilizó primero el esmalte según el ejemplo 2 de frita de la tabla 1, y luego el ejemplo 1.

Según se muestra en la tabla 2, se probaron 3 ciclos de cocción para la prueba 1: de una hora los dos primeros (el primero a 1200°C y el segundo a 1205°C), y el tercer ciclo a 1200°C de 50’.

Según se muestra en la tabla 2, se probaron un ciclo de cocción de una hora a 1195°C, un segundo ciclo de cocción a 1200°C de 50 minutos, y un enfriamiento lento para la prueba 2.

De manera análoga se interpretan los restantes datos de la columna “condición de cocción” para los ensayos de cocción.

En la siguiente tabla 2, se muestran los resultados de los test de amplitud de raya y carga crítica de rotura, para dos muestras de control y varios ensayos de los ejemplos de vidriados obtenidos a partir de las fritas de la tabla 1 anterior:

Tabla 2:

Referencia	Condición de cocción	LC3 (N)	Amplitud (μm)
Gres pulido		47 ± 6	610 ± 50
Gres sin pulir		51 ± 7	515 ± 50
Prueba1 T1	T1: 1200 °C 60’	56 ± 2	915 ± 50
Prueba1 T2	T2: 1205 °C 60’	56 ± 4	740 ± 115
Prueba1 T4	T4: 1200 °C 50’	75 ± 8	900 ± 50

Prueba2 T3	T3: 1195 °C 60'	48 ± 1	930 ± 50
Prueba2 T4	T4: 1200 °C 50'	54 ± 7	980 ± 110
Prueba2 T6	T6: 1200 °C Enfriamiento lento	52 ± 3	>1000
Prueba2 T7	T7: 1200 °C Enfriamiento rápido	60 ± 4	890 ± 40

LC3 corresponde a la carga de rotura del material al realizar el ensayo de resistencia al rayado.

- 5 De las muestras listadas en la tabla 2, aquéllas que mejor superaron el valor de carga crítica de rotura son las muestras: PRUEBA2 T4, PRUEBA2 T6 y la PRUEBA2 T7. En la figura 2 se muestran las imágenes de rayas obtenidas durante el ensayo de rayado para las muestras: PRUEBA 2 T1, PRUEBA 2T2, PRUEBA 2 T3, PRUEBA 2 T4, PRUEBA 2 T5, PRUEBA 2 T6 y PRUEBA 2 T7.

10

Ensayos comparativos de rayado y abrasión

- También se realizaron ensayos comparativos de rayado y abrasión con los materiales de las PRUEBA 1 Y PRUEBA 2 preparados, considerando como materiales de referencia dos muestras de porcelánico, uno pulido y otro sin pulir, cuyos valores de amplitud de rayado y carga crítica de rotura se indican a continuación en la tabla 3:

15

Tabla 3 Valores de carga crítica de rotura **Lc(3)N** y amplitud de la raya (**µm**) de las muestras de referencia

20

Y se compararon con los siguientes vidriados definidos como PRUEBA 1 Y PRUEBA2, según la invención, para obtener las propiedades técnicas de rayado y abrasión requeridas, tabla 4:

Tabla 4: vidriados según la invención

COMPOSICIÓN	PRUEBA 1	PRUEBA 2
FONDO 20g(10X20)	HT80-55865	HT80-55865
TINTAS INKJET	SI	SI
1ª CAPA 10g(10x20)	ML20-37985 (FM-1565/G)	ML20-37985 (FM-1565/G)
2ª CAPA 10g(10x20)	ML20-37986 (FM-1569/G)	ML20-37987 (FM-1567/G)

Por un lado, se desarrolló un fondo llamado HT80-55865 que permita un buen desarrollo cromático y un buen acoplamiento con el soporte.

- 5 Se realizaron ensayos con las muestras llamadas PRUEBA1 y PRUEBA2 aplicando el fondo y las sucesivas capas 1ª y 2ª según la tabla 4 mostrada.

La primera capa de esmalte fue de 10 g sobre una superficie de 10x20 cm.

La segunda capa de esmalte fue de 10 g sobre una superficie de 10x20 cm

10

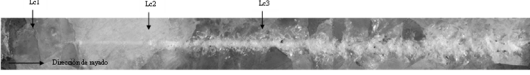
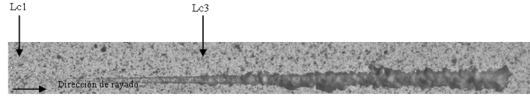
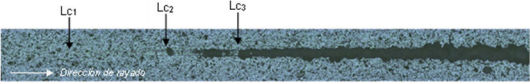
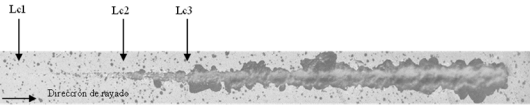
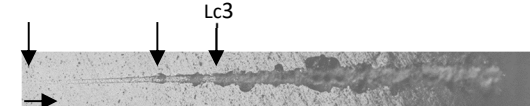
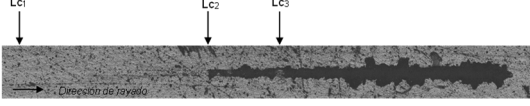
Resultados comparativos de baldosas analizadas con materiales del estado de la técnica

- 15 Se analizaron muestras que fueron suministradas por Esmalglass.
Se obtuvieron imágenes de rayas de distintas piezas obtenidas con las fritas y los vidriados de la invención, y se compararon con imágenes de estos materiales, como mármol, granito y esmalte.
En la figura 1 se muestran fotografías los siguientes materiales:
- 20 1a) mármol
1b) granito
1c) porcelánico técnico pulido
1d) Porcelánico técnico pulido (II)
1e) esmalte mate
- 25 1f) esmalte brillo
1g) P1T2 (1205°C-60') (pieza de acuerdo con la invención, *prueba 1*, T2 en la tabla 1)

Para obtener datos de la muestra llamada “Granito” se realizó un ensayo de rayado adicional.

La tabla 5 muestra las propiedades de los materiales analizados

5

Muestra	Lc3 (N)	Amplitud máxima (μm)	Micrografía
Mármol	35 ± 1	900	
Granito	45 ± 5	>1000	
Porcelánico Técnico Pulido (I)	37 ± 1	380	
Porcelánico Técnico Pulido (II)	45 ± 3	370	
Esmalte Mate	39 ± 1	900	
Esmalte Brillo	37 ± 3	>1000	
P1T2 (1205°C-60')	56 ± 2	740	

LC3 corresponde a la carga de rotura del material al realizar el ensayo de resistencia al rayado.

REIVINDICACIONES

1. Frita para vidriado de baldosas, caracterizada por que comprende, en porcentaje de masa, Al_2O_3 11,5-20,5; CaO 7,0-10,0; MgO 0,5-3,5; SiO_2 55,5-63,0; ZnO 1,0-5,5 y SrO en una proporción comprendida entre 1,0-9,0, respecto a la masa total de la frita.
2. Frita para vidriado de baldosas, según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende, en porcentaje de masa, además, K_2O , en una proporción comprendida entre 1,0-7,5 respecto a la masa total de la frita.
3. Frita para vidriado de baldosas, según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende, en porcentaje de masa respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 11,5-20,5; BaO 0-1,5; B_2O_3 <0,5; CaO 7,0-10,0; SrO 1,0-9,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5; MgO 0,5-3,5; PbO <0,5; K_2O 1,0-7,5; SiO_2 55,5-63,0; Na_2O 1,0-3,5; TiO_2 <0,5; ZnO 1,0-5,5 y ZrO_2 <1,0
- 4 Frita para vidriado de baldosas, según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende en porcentaje de masa respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 11,5 – 13,5; BaO <0,5; B_2O_3 <0,5; CaO 8,0 – 10,0; SrO 1,0 – 2,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5; MgO 0,5 – 1,5; PbO <0,5; K_2O 6,5 – 7,5; SiO_2 61,0 – 63,0; Na_2O 1,0 – 2,0; TiO_2 <0,5; ZnO 3,5 – 5,5 y ZrO_2 <0,5.
- 5 Frita para vidriado de baldosas, según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende en porcentaje de masa respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 16,0 – 18,0; BaO <0,5; B_2O_3 <0,5; CaO 8,0 – 10,0; SrO 7,0 – 9,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5; MgO 2,5 – 3,5; PbO <0,5; K_2O 1,0 – 2,0; SiO_2 55,5 – 57,5; Na_2O 1,0 – 2,0; TiO_2 <0,5; ZnO 2,0 – 4,0 y ZrO_2 <1,0.
6. Frita para vidriado de baldosas, según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende en porcentaje de masa respecto a la masa total de la frita: Al_2O_3 18,5 – 20,5; BaO 0,5 – 1,5; B_2O_3 <0,5; CaO 7,0 – 9,0; SrO 3,0 – 5,0; P_2O_5 <0,5; Fe_2O_3 <0,5; Li_2O <0,5; MgO 1,5 – 2,5; PbO <0,5; K_2O 4,0 – 5,0; SiO_2 56,5 – 58,5; Na_2O 2,5 – 3,5; TiO_2 <0,5; ZnO 1,0 – 2,0; ZrO_2 <1,0.
7. Vidriado para baldosas, que comprende una frita definida en una de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Una baldosa que comprende el vidriado definido anteriormente en la reivindicación 7.
- 5 9. Procedimiento de fabricación de una baldosa recubierta por vidriado que comprende:
- a) obtención de una frita como la que se ha definido en una de las reivindicaciones anteriores,
 - b) molturación y tamizado de la frita obtenida, obteniendo granilla,
 - c) preparación de una composición de esmalte líquido que comprende la granilla obtenida
 - 10 en la etapa anterior y agua,
 - d) llevar a cabo una primera aplicación a filera sobre un soporte cerámico crudo de una composición de esmalte líquido obtenida en la etapa c), a alta densidad,
 - f) llevar a cabo una segunda aplicación a filera de una composición de esmalte líquido obtenida en la etapa c), a alta densidad, o una aplicación mediante la técnica "airless" a
 - 15 baja densidad, obteniendo una pieza precursora de baldosa recubierta por vidriado y
 - g) cocción y procesado de la pieza precursora anterior obteniendo una baldosa recubierta por vidriado.
- 20 10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que en la etapa c) la composición de esmalte obtenida comprende, respecto a la masa total de la composición:
- granitos producidos a partir de la frita: 45-50%
 - agua: 40-50%
 - aditivos: 0-5%.
- 25 11. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que tras la etapa b) de molturación de la frita para obtener granito, y antes de la etapa c), se lleva a cabo un proceso de desferrización para asegurar eliminar partículas imantables.
- 30 12. El procedimiento según la reivindicación 9 u 11, en el que la mezcla preparada en la etapa c) es tamizada para evitar la presencia de grumos y asegurar que es homogénea.
- 35 13. El procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que se prepara un esmalte para la primera aplicación de la etapa d) y otro esmalte distinto para la segunda aplicación de la etapa f).
14. Baldosa caracterizada por que ha sido producida por el procedimiento de una de las reivindicaciones 9 a 13.

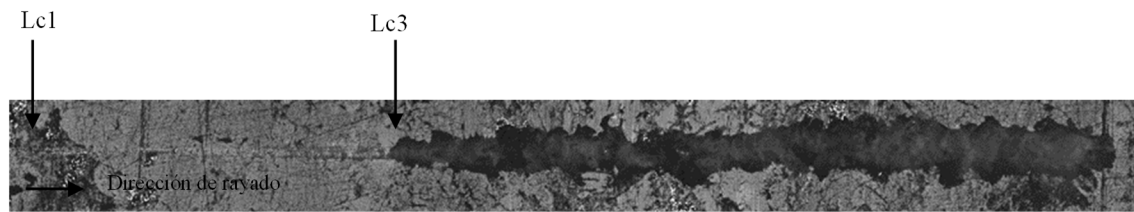


Fig. 1a)

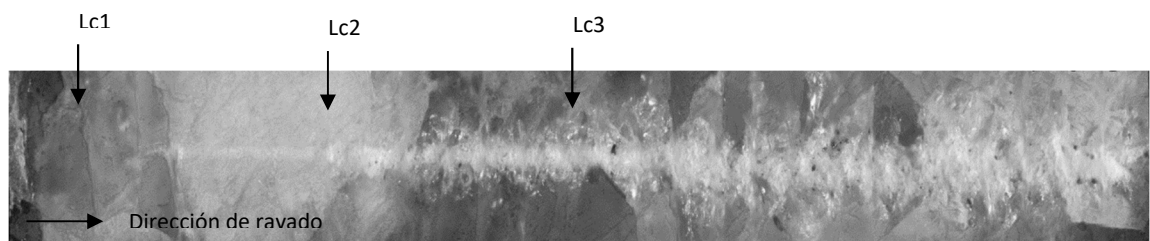


Fig. 1b)

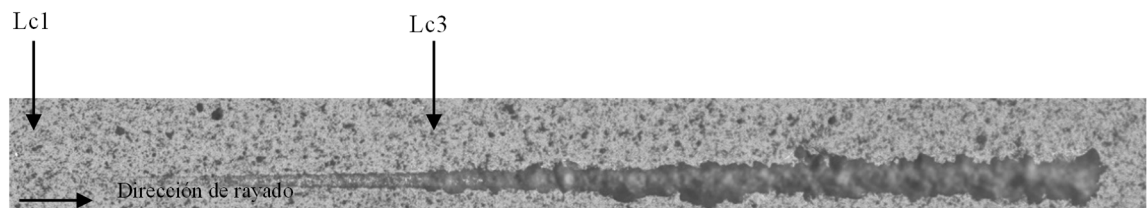


Fig. 1c)

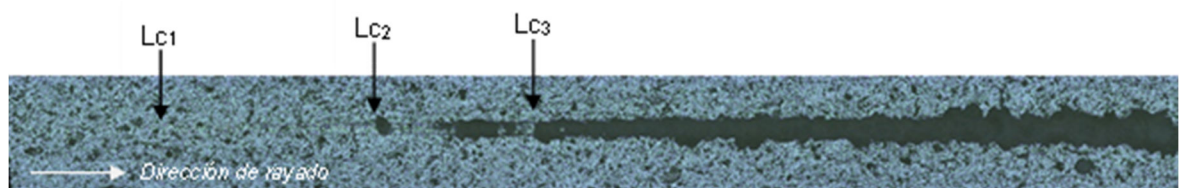


Fig. 1d)

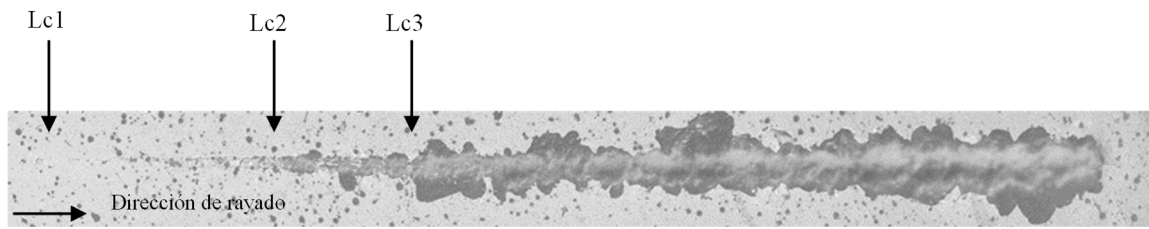


Fig. 1e)

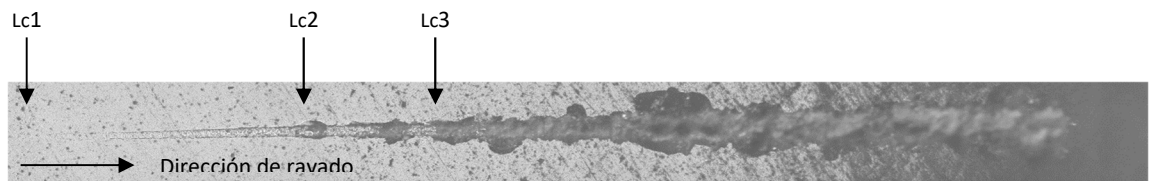


Fig. 1f)

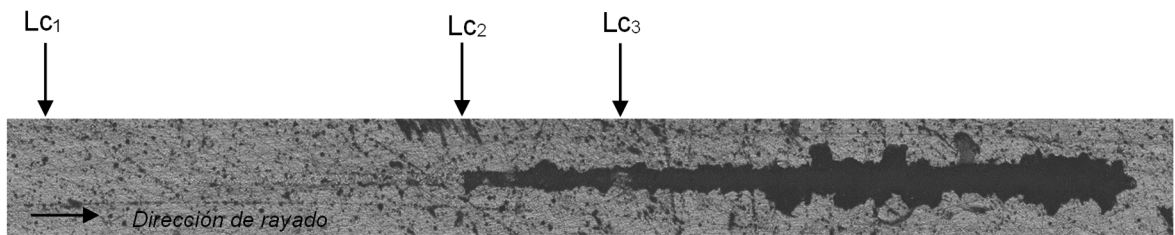


Fig. 1g)

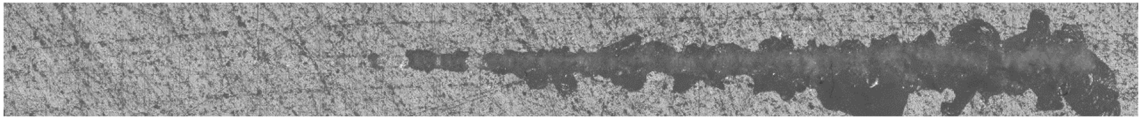


Fig. 2a)

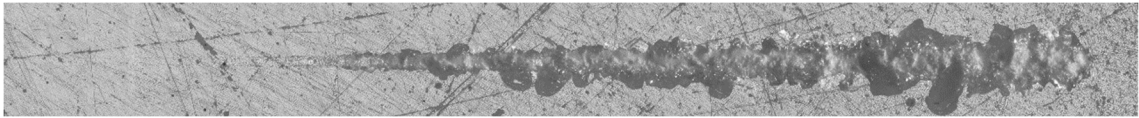


Fig. 2b)

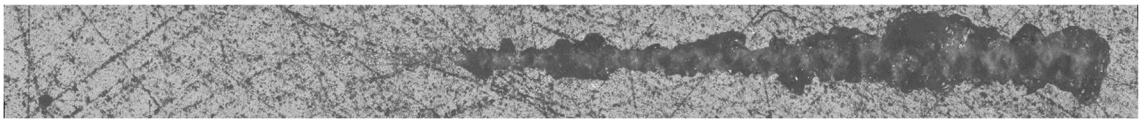


Fig. 2c).

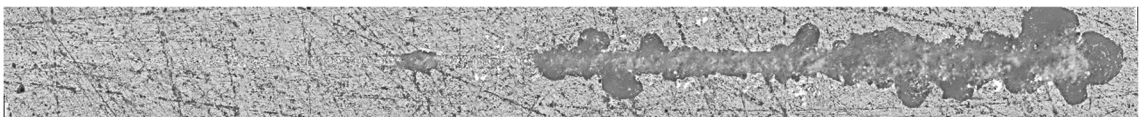


Fig. 2d)

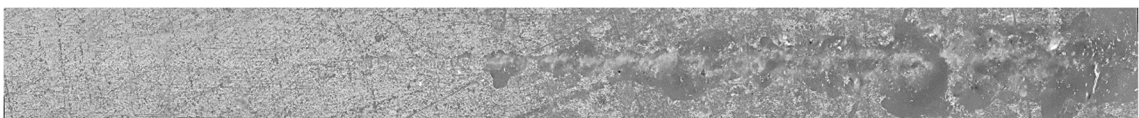


Fig. 2e)

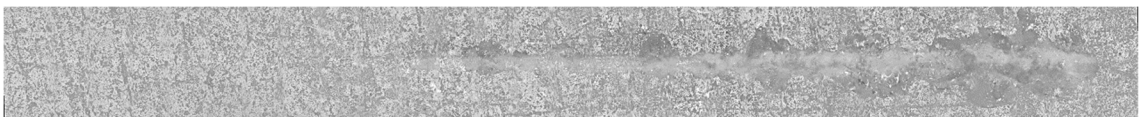


Fig. 2f)

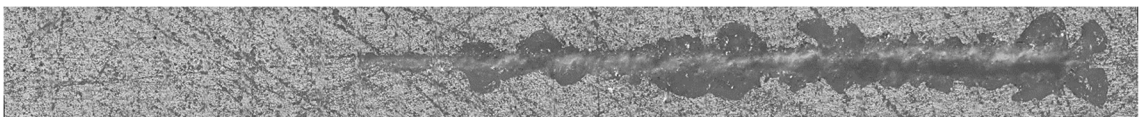


Fig. 2g).



- ②① N.º solicitud: 202430423
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.05.2024
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.:
C03C8/04 (2006.01)
C04B41/89 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 114454303 A (MONGOLIAN GROUP SHARE LTD COMPANY) 10/05/2022, resumen, párrafo [0023].	1-8
X	CN 110436963 A (MONALISA GROUP CO LTD) 12/11/2019, resumen, párrafo [0056].	1-8
X	CN 110862231 A (MONALISA GROUP CO LTD) 06/03/2020, resumen, párrafo [0009].	1-8
X	CN 114276016 A (GUANGDONG SAMET CERAM CO LTD et al.) 05/04/2022, resumen, párrafo [0005].	1-8
X	CN 109665870 A (MONALISA GROUP CO LTD) 23/04/2019, resumen, ejemplo 1.	1-8

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

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

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

C03C, C04B

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL