



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 152 100**

51 Int. Cl.:
C04B 41/87 (2006.01)
C04B 33/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 86 Número de solicitud europea: **97928195 .3**
86 Fecha de presentación : **13.06.1997**
87 Número de publicación de la solicitud: **0846092**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.1998**

54 Título: **Solución de cloruro de rutenio acuosa para teñir de negro superficies de cerámica.**

30 Prioridad: **24.06.1996 DE 196 25 236**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.01.2001**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.03.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.03.2007**

73 Titular/es: **BK Giuliani GmbH**
Giulinistrasse 2
67065 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Klein, Thomas;**
Staffel, Thomas y
Fischer, Lysander

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 152 100 T5

ES 2 152 100 T5

DESCRIPCIÓN

Solución de cloruro de rutenio acuosa para teñir de negro superficies de cerámica.

5 El siguiente invento está relacionado con mezclas para teñir de negro productos de cerámica aplicando soluciones acuosas de compuestos de rutenio.

10 Se sabe que el cloruro de rutenio en solución acuosa puede ser utilizado para teñir porcelanas de gris negro. En este caso se aplica una solución acuosa altamente ácida de cloruro de rutenio a los fragmentos procediendo a su secado en el horno, donde el cloruro se descompone quedando como resto el óxido de rutenio en su forma más fina, ligándose éste entonces con el ácido silícico o tierra arcillosa formando así pigmentos de color (compárese Ullmann, Enciclopedia de Química Técnica, 2ª edición, tomo 4, páginas 837 y 838).

15 De la inscripción de patente técnica CS 248 541 B1 se sabe que el óxido de rutenio aporta un color gris negro en las redes cristalinas de silicato de zirconio, de tal modo que tales compuestos pueden ser utilizados como pigmentos negros.

20 En la EP 0 704 411 A1 se describe además que la sal o los complejos de rutenio aportan una coloración gris oscura con los ácidos policarbónicos (designado como “negro”), si la aplicación en los fragmentos de cerámica se efectúa tratándolos previamente primero con agua (para activarlos), luego tiñéndolos con la solución de rutenio y, a continuación, tratándolos posteriormente con agua. Sin embargo, también este procedimiento conduce sólo a coloraciones comparativamente oscuras, pero no a coloraciones realmente negras.

25 Por consiguiente, se plantea el problema de encontrar medios con los cuales se pueden teñir de negro profundo las superficies de cerámica de una manera sencilla y económica.

Esta tarea se resuelve mediante las características de la reivindicación principal y se favorece mediante las características de las subreivindicaciones.

30 Las soluciones conformes al invento están compuestas de una solución acuosa de cloruro de rutenio de uso corriente en el comercio, la cual contiene corrientemente un cierto excedente de ácido mineral para la estabilización. Esta solución acuosa es compensada hacia abajo con acetato sódico y/o acetato potásico a un valor pH de por lo menos 1,5, en particular > 2 , donde se obtienen soluciones estables también a lo largo de un tiempo más prolongado.

35 La solución es regulada aquí a una concentración de rutenio de 0,1-10% por peso; para la compensación se requieren grandes cantidades por ejemplo de acetato sódico según el excedente de ácido mineral. Corrientemente se aplican asimismo concentraciones en el orden de 0,1-10% por peso.

40 Las soluciones conformes al invento son aplicadas en los cuerpos de cerámica por teñir de la manera corriente por rociado, inmersión, pintura, impresión, etc., donde aquí es suficiente utilizar cantidades de 0,1-5 g/m² de superficie para la coloración.

45 Después de la desecación, los cuerpos de cerámica son sometidos a la cocción en un horno adecuado a una temperatura entre 1.300 hasta 1.400°C. Para la desintegración de los compuestos de rutenio se prefieren temperaturas de 800-1.200°C, en particular de 1.140°C. La duración de la cocción asciende a entre una media hora hasta cinco horas, preferentemente a entre 1 y 2 horas. Durante este tiempo los compuestos de rutenio son pirolizados, formándose óxido de rutenio finamente distribuido. Mediante mineralizadores adecuados como fluoruros y cloruros alcalinos, silicatos de flúor, etc., así como añadiendo compuestos de molibdeno o de wolframio se puede favorecer de modo conocido la impresión de color.

50 La impresión de color obtenida después de la cocción está determinada objetivamente con la ayuda de un sistema denominado La*b*. En este sistema, la “L” significa claridad, mientras que la “a” y la “b” indican tanto el tono del color y también la saturación cromática. “a” designa en este caso la posición en un eje Rojo-Verde y “b” la posición en un eje Amarillo-Azul.

55 Hasta ahora no se pudo comprobar en qué se basa la profundidad cromática esencial de los sistemas compensados conformes al invento con respecto a los sistemas no compensados. Posibles explicaciones podrían ser que la forma y/o el tamaño de las partículas de los óxidos de rutenio separados provenientes de la solución compensada se distingue de los de la solución no compensada. Otra posibilidad podría ser que al evaporarse los ácidos minerales no compensados durante la pirólisis tiene lugar un cierto proceso de rugosidad de las superficies de cerámica, la cual produce una dispersión adicional de la luz y, por tanto, un “tono gris”. Por otra parte, también el ácido mineral parece tener una influencia importante, no siendo sólo el valor pH de la solución de importancia preponderante, dado que por ejemplo los complejos de rutenio con ácidos policarbónicos orgánicos conocidos de la EP 0 704 411 mencionada arriba como poliacrilatos o copolimerizados de éter vinílico con ácido maleico aportan igualmente, por cierto, complejos estables a valores pH ≥ 2 , sin embargo, durante la cocción sólo conducen a coloraciones grises oscuras. Por tal razón es concebible que durante la cocción se forma cloruro sódico partiéndose del acetato sódico y del cloruro, el cual, como mineralizador, es responsable de la formación del color.

ES 2 152 100 T5

Las soluciones acuosas conforme al invento penetran en la superficie de los fragmentos de cerámica hasta una profundidad de 0,5 a 2 mm, donde en la profundidad de penetración se puede influir como ya se conoce mediante agentes reguladores de la viscosidad como glicerina, glucomannanas, azúcar u otras sustancias similares, proporcionando a continuación durante la cocción una capa superior teñida de una manera adecuadamente profunda. La sustancia orgánica se quema hasta obtenerse CO₂ y H₂O. A continuación, las irregularidades y las rugosidades de la superficie pueden ser igualadas como ya se conoce lijando, mientras no se reduzca la capa más de lo que equivale al espesor de la profundidad de penetración de las soluciones teñidoras. La solución misma se dispersa comparativamente poco durante la aplicación, de tal modo que es posible en particular obtener también una impresión de contornos nítidos, p. ej., en el procedimiento de serigrafía. De esa forma se dejan producir también dibujos decorativos compuestos con las soluciones teñidoras conocidas de otras coloraciones.

Los siguientes ejemplos describen con más detalle el procedimiento conforme al invento, sin deber restringirlo.

Ejemplo 1

La solución de cloruro de rutenio se compensa a un valor pH de 2 con acetato sódico y se regula a 6% en peso de Ru.

La superficie de azulejos de cerámica blanca con un largo de canto de 5 x 5 cm se rocía con esta solución mediante un pulverizador hasta que el peso de los azulejos haya aumentado 0,2 g. Después, los azulejos se secan en el armario de secado a 100°C y, a continuación, se transfieren al horno de cocción donde allí son mantenidos 6 horas a 600°C antes de aumentar la temperatura a 1.140°C dentro del intervalo de una hora. Otra hora se les mantiene a esta temperatura antes de la que los azulejos sean enfriados paulatinamente de nuevo. Las superficies de los azulejos se lujan entonces hasta que se vuelvan lisas.

Después del procedimiento de cocción descrito líneas arriba se obtiene los siguientes valores cromáticos en la superficie de los azulejos.

	L*	a*	b*
Azulejo V & B – experimento N° 1	38,26	- 2,42	- 2,64
Azulejo V & B – experimento N° 2	36,97	- 2,05	- 3,18
Azulejo V & B – muestra a ciegas	75,34	5,84	10,03

Ejemplo 2

La solución de cloruro de rutenio se compensa a un valor pH de 1,5 con acetato sódico y se regula a 6% en peso de Ru.

Después del procedimiento de aplicación y de cocción descrito líneas arriba se obtiene los siguientes valores cromáticos en la superficie de los azulejos, siguientes valores cromáticos en la superficie de los azulejos.

	L*	a*	b*
Azulejo V & B – experimento N° 3	31,64	- 1,26	- 4,37
Azulejo V & B – experimento N° 4	32,13	- 1,41	- 4,15
Azulejo V & B – experimento N° 5	31,31	- 1,01	- 4,64
Azulejo V & B – muestra a ciegas	75,34	5,84	10,03

ES 2 152 100 T5

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa de cloruro de rutenio para teñir de negro superficies de cerámica, **caracterizada** porque está compensada a un valor pH de por lo menos 1,5 con acetato sódico y/o acetato potásico.

2. Solución conforme a la reivindicación 1, **caracterizada** porque la solución está compensada a un valor pH superior a 2,0.

3. Solución conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque la concentración de sal de rutenio asciende a 0,1-10% en peso, preferentemente a 1-5% en peso.

4. Solución conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizada** porque la solución contiene adicionalmente agentes espesantes.

5. Procedimiento para teñir superficies de cerámica, **caracterizado** porque se aplica una solución conforme a una de las reivindicaciones 1-4 mediante rociado, inmersión, pintura o impresión, se seca y se somete a cocción a una temperatura de 300-1.400°C, preferentemente a 800-1.200°C en particular a 1.140°C por una hasta cinco horas, preferentemente por 1-2 horas, y por lo que la superficie de los fragmentos de cerámica se iguala y pule mediante lijado.

6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, **caracterizado** porque la superficie del fragmento se rocía con agua y se activa antes de aplicar la solución.

7. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado** porque la profundidad de penetración de las soluciones se aumenta con un tratamiento posterior con agua antes de secar y someter a cocción el fragmento.