

253760



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA a FAVOR

de

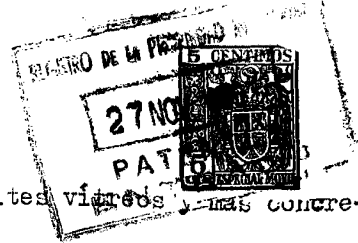
FERRO CORPORATION, residente en 4150 East 56th Street,
CLEVELAND-Ohio, Estados Unidos,

p o r

"UN METODO PARA OBTENER ESMALTE VÍTREO PARA ALUMINIO Y
OTROS METALES LIGEROS"

-o-o-o-o-o-o-o-

253760



Esta invención se relaciona con esmaltes vítreos, más concretamente con esmaltes vítreos para metales ligeros, tales como aluminio y aleaciones del mismo, cuyos esmaltes se hallan completamente exentos de óxidos metálicos tóxicos tales como el PbO, CdO y BaO.

5.-

Desde hace años se conocen las formulaciones de esmaltes vítreos para aluminio. Por ejemplo, la patente estadounidense número 2.467.114 describe ciertas fritas para el esmaltado vítreo del aluminio que poseen una buena resistencia a los ácidos y una temperatura de fusión inferior a 1.040°F. Sin embargo, los esmaltes descritos

10.-

en dicha patente contienen plomo todos ellos, lo que les hace completamente inadecuados para los interiores de utensilios de aluminio para cocina. Además, la continua exposición a tales esmaltes cargados de plomo tiende a crear un peligro para la salud de sus manipuladores, es decir, de los encargados de las pulverizaciones o baños de los artículos de aluminio.

15.-

Se ha creado además una serie de formulaciones que no incluyen tales óxidos tóxicos, como los de plomo, bario, cadmio, etc.; por ejemplo, las que se describen en la patente estadounidense núm. 2.608.490, que se hallan exentas de sílice y contienen una proporción relativamente grande de fosfato de aluminio como formador vítreo, habiendo observado nosotros que en esmaltes de este tipo una buena resistencia a los ácidos no va acompañada de una buena fusibilidad, es decir, que si la composición de tales esmaltes es tal que éstos resulten fácilmente fusibles a temperaturas adecuadas para el esmaltado del aluminio, su resistencia a los ácidos no es buena. Esta observación se confirma en el Boletín publicado en diciembre de 1957 por la "Osterreichischer Emailfachleute (Mödling) (Sociedad de Esmaltadores Austríacos).

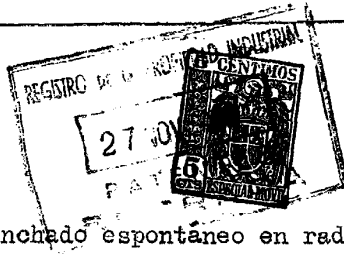
20.-

25.-

30.-

Además de que los esmaltes exentos de plomo hasta ahora creados poseen una escasa resistencia a los ácidos, tienden también a tener un coeficiente de dilatación relativamente bajo que da lugar a la formación de unas tensiones excesivas en los artículos sometidos al fue-

253760



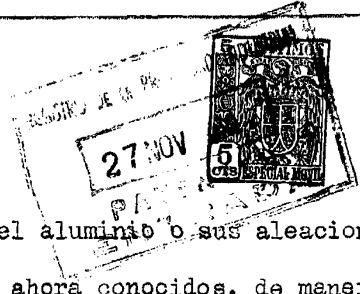
go; tales tensiones favorecen el desconchado espontáneo en radios pronunciados y, en el caso de los utensilios planos esmaltados solamente por una cara, una tendencia a combaduras excesivas.

- 5.- Hemos creado nosotros ahora una diversidad de esmaltes vítreos que se hallan exentos de óxidos metálicos tóxicos, tales como PbO , CdO y BaO , que son fusibles a temperaturas adecuadas para el esmaltado de metales ligeros tales como el aluminio y aleaciones del mismo y que poseen una buena resistencia a los ácidos. Estos esmaltes contienen, entre otras cosas, de un 28 a un 45% por peso, sobre base óxida, de
- 10.- óxidos metálicos alcalinos, R_2O siendo particularmente sorprendente, teniendo en cuenta este elevado contenido alcalino que normalmente cabría esperar diese lugar a esmaltes de escasa resistencia a los ácidos, el hecho de que los esmaltes de la presente invención posean por el contrario dicha resistencia en alto grado.

- 15.- De acuerdo con esta invención, se proporciona un esmalte vítreo para aluminio y otros metales ligeros, que no contienen plomo, cadmio, fluoruros, bario ni cinc y que tiene la siguiente composición por peso, sobre una base óxida: 25-42% de SiO_2 , 28-45% de R_2O , 10-25 de TiO_2 , 0-12% de Sb_2O_5 + SnO_2 , 0-5% de P_2O_5 , 0-5% de SrO + CaO , 0-8% de Al_2O_3 ,
- 20.- 0-5% de B_2O_3 y 0-6% de X_mO_n , donde X_mO_n representa uno o más óxidos metálicos pesados para proporcionar el color deseado al esmalte y R_2O representa Na_2O , Li_2O y K_2O , siendo las proporciones, por peso, de los tres óxidos metálicos alcalinos de la composición total del 20-35% de Na_2O , 0-5% de Li_2O y 3-14% de K_2O .

- 25.- Los esmaltes de acuerdo con la invención tienen un grado de fusión comparable al de los esmaltes portadores de plomo que son adecuados para el aluminio y sus aleaciones, pero no hay peligro alguno de envenenamiento con plomo en la producción de las correspondientes fritas o en la fabricación, manipulación o uso, por ejemplo en la preparación o permanencia de alimentos, de artículos esmaltados con tales
- 30.- productos. Estos esmaltes se caracterizan además por un coeficiente de

253760



- dilatación que más se aproxima al del aluminio o sus aleaciones que los esmaltes exentos de plomo hasta ahora conocidos, de manera que, en comparación con éstos, hay menos probabilidades de que los esmaltes acordes con la invención experimentan desconchados sobre los radios pronunciados o de que los utensilios planos esmaltados por una sola cara experimenten deformaciones.
- 5.- Se observará que el contenido en $SrO + CaO$, Al_2O_3 y B_2O_3 de los esmaltes acordes con la invención es bastante inferior al que normalmente se halla presente en esmaltes que tienen el mismo grado de fusibilidad y en ciertas formulaciones estos contenidos pueden reducirse incluso a cero. Los esmaltes de esta invención representan, efectivamente, una diferenciación radical tanto de los conocidos esmaltes resistentes a los ácidos y que contienen plomo, cadmio, bario, cinc o fluoruros, como de los también conocidos esmaltes resistentes a los compuestos no ácidos, exentos de plomo, de la clase de fosfato de aluminio; aunque algunas de nuestras formulaciones exigen la presencia de cantidades menores de fosfato, éste no desempeña en modo alguno el papel de principal formador vítreo que revela la patente estadounidense nº 2.608.490.
- 10.-
- 15.-
- 20.- Entre los óxidos adecuados de la fórmula $X_m O_n$ para su incorporación a los esmaltes de esta invención, figuran, por ejemplo, el CuO , MnO_2 , CoO y Co_3O_4 ; como queda dicho, estos óxidos se utilizan solamente para proporcionar una deseada coloración al esmalte.
- 25.- Aunque los beneficiosos resultados de esta invención puedan conseguirse variando el contenido en SiO_2 del 25 al 42% por peso y el contenido en R_2O del 28 al 45% también por peso, para la obtención de los mejores recubrimientos de esmalte que posean una excelente superficie, una buena resistencia a los ácidos y poca o ninguna tendencia a desconcharse en un radio pronunciado, la proporción preferible de contenido en SiO_2 es del 28 al 40% por peso, la de TiO_2 del 13 al 22% por peso
- 30.-

253760



y la de R_2O del 32 al 40% por peso, de los cuales el contenido en Na_2O es preferiblemente del 22 al 28% por peso, basado en el contenido total de óxidos, y el de K_2O del 6 al 12% por peso.

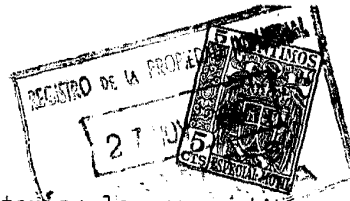
5.- A fin de facilitar una comprensión más completa de la invención, se ofrecen los siguientes ejemplos de composiciones de fritas y esmaltes, en las que todas las proporciones son en porcentajes por peso, sólo a efectos ilustrativos.

EJEMPLOS

	<u>Materias primas</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
10.-	Cuarzo pulverizado	15,97	21,31	28,60	22,30
	Ceniza de sosa	21,82	24,26	12,20	9,20
	Carbonato de litio	7,10	8,82	5,50	4,20
	Nitrato sódico	24,50	15,55	19,30	21,70
	Carbonato potásico	--	8,32	8,60	--
15.-	Nitrato potásico	9,62	--	--	16,50
	Dióxido de titanio	9,58	14,91	8,20	8,60
	Dióxido de estaño	6,08	3,55	2,10	--
	Oxido de antimonio	--	--	1,40	2,00
	Fosfato mono-amónico	5,33	--	2,80	2,00
20.-	Hidróxido aluminico	--	3,28	3,30	7,10
	Carbonato estróncico	--	--	3,00	--
	Blanco de yeso	--	--	--	2,40
	Acido bórico	--	--	5,00	2,30
	Oxido de cobre	--	--	--	1,70
25.-		100,00	100,00	100,00	100,00

30.- Las anteriores composiciones A a D de cargas crudas fueron pesadas, minuciosamente mezcladas y fundidas en un fundidor adecuado a una temperatura de 2.200°F por un período de 1 hora, hasta que todos los componentes quedaron completamente fundidos en un vidrio homogéneo, después de lo cual se templó o "fritó" el vidrio en agua, secándose segui

253760



damente las resultantes fritas, que tenían las respectivas composiciones óxidas siguientes.

TABLA II

	<u>Oxido</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
5.-	SiO ₂	25	30	40	34
	Na ₂ O	34	28	20	20
	Li ₂ O	4½	5	3	2½
	K ₂ O	7	8	8	12
	TiO ₂	15	21	11½	13
10.-	SnO ₂	9½	5	3	-
	Sb ₂ O ₅	-	-	2	3
	P ₂ O ₅	5	-	2½	2
	SrO	-	-	3	-
	CaO	-	-	-	2
15.-	Al ₂ O ₃	-	3	3	7
	B ₂ O ₃	-	-	4	2
	CuO	-	-	-	2½

Las fritas A a D fueron molidas hasta una finura de 0,1 a 0,2 gramos por 50 cm³ de slip en una criba de 325 mallas, de acuerdo con

20.- la siguiente fórmula:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes por peso</u>
	Frita	100
	Acido bórico	3½
	Hidróxido potásico	2¼
25.-	Silicato potásico	6¼
	Agua	35
	Pigmento (discrecional)	0-3

30.- Los esmaltes A a D así obtenidos fueron aplicados luego a láminas de metal básico de aluminio limpio en un peso aproximado de unos 25 gramos por pie cuadrado (en seco) y cocidos en un horno común de esmaltado de aluminio a 1.000°F durante un período de seis minutos.

253760⁻⁷⁻



5.- Las resultantes láminas de aluminio esmaladas se caracterizaban por un recubrimiento vítreo de lustre extremadamente elevado y superficie suave, presentando una resistencia a los ácidos de grado AA en una prueba de 15 minutos con ácido cítrico al 10% y mostrando sólo una ligera evidencia de deformación, lo que indica que no había ninguna marcada diferencia de coeficiente de dilatación entre el esmalte y el metal básico.

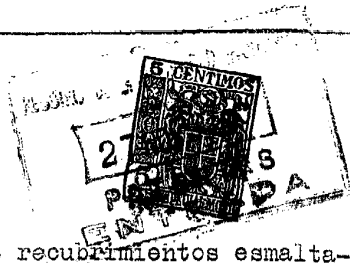
10.- Aunque en el precedente ejemplo hemos descrito un método preferente de preparación de ciertos esmaltes de acuerdo con la invención, se comprenderá que las composiciones de cargas crudas pueden fundirse a otras temperaturas, por ejemplo de 2.100 a 2.300°F, durante periodos diferentes, por ejemplo de $\frac{1}{2}$ a 1 $\frac{1}{2}$ horas, siendo lo importante, como es bien sabido en el arte, que la carga cruda sea fundida en un vidrio relativamente homogéneo. Análogamente, el peso de la aplicación del slip de esmalte puede ser generalmente de unos 15 a 30 gramos por pie cuadrado (en seco).

20.- Aunque es preferible la temperatura de cocción de unos 1.000°F como aquí se emplea en el ejemplo, puede variar algo, según es bien sabido en el arte. Generalmente, las mejoradas fritas de esmalte de esta invención tienen una temperatura de cocción y maduración de unos 920 ó 950 a unos 1.050°F.

25.- La lámina de aluminio usada en el ejemplo puede ser substituída por otras láminas de metal ligero fundido o laminado o por artículos tales como los hechos con magnesio, aleaciones ricas en magnesio, aluminio y aleaciones ricas en aluminio que contengan preferiblemente un 95, 99 ó superior porcentaje de aluminio, incluyendo el "Aluminio 2S" (aluminio blando comercialmente puro, que contiene aproximadamente un 99,2% de aluminio). También pueden protegerse las superficies de metal ligero con una o más capas del esmalte aquí descrito.

30.- Como lo indican las propiedades de resistencia a los ácidos AA de los

253760



5.- esmaltes cocidos descritos en el ejemplo, los recubrimientos esmalta-
dos cocidos de esta invención presentan una superioridad de resisten-
cia a los ácidos más pronunciada aún sobre las fritas a baja tempera-
tura basadas en el fosfato de aluminio como principal formador vítreo
10.- cuando se someten a pruebas más rigurosas. Los recubrimientos esmalta-
dos de esta invención poseen también una buena resistencia a los ál-
calis. Por ejemplo, las fritas basadas en el fosfato de aluminio pre-
sentan una pérdida en peso por unidad de área inferior en 10 ó más ve-
ces a la de las fritas de esta invención, cuando se efectúa una prue-
ba de cocción de 2½ horas, usando una solución al 5% de pirofosfato
tetrasódico, sobre los dos tipos de recubrimientos esmaltados.

REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá so-
bre las reivindicaciones siguientes:

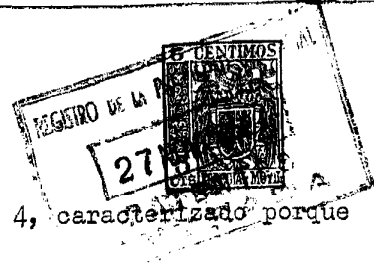
15.- 1.- Un método para obtener esmalte vítreo para aluminio y otros
metales ligeros, caracterizado porque se halla exento de plomo, cadmio,
fluoruros, bario y cinc y es de la siguiente composición, sobre una ba-
se óxida, por peso: un 25 a un 42% de SiO_2 , 28-45% de R_2O , 10-25% de
20.- TiO_2 , 0-12% de $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{SnO}_2$, 0-5% de P_2O_5 , 0-5% de SrO CaO , 0-8% de
 Al_2O_3 , 0-5% de B_2O_3 y 0-6% de X_mO_n , cuya última fórmula representa uno
o más óxidos metálicos pesados destinados a proporcionar el color de-
seado al esmalte, y representando R_2O a los óxidos Na_2O , Li_2O y K_2O ,
siendo las proporciones por peso de los tres óxidos metálicos alcali-
25.- nos en la composición total del 20 al 35% de Na_2O , 0-5% de Li_2O y de
3-14% de K_2O .

2.-Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el
contenido en SiO_2 , es del 28 al 40% por peso.

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado
porque el contenido en TiO_2 es del 13 al 22% por peso.

30.- 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, ca-
racterizado porque el contenido en R_2O es del 32 al 40% por peso.

253760



5.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque el contenido en Na_2O es del 22 al 28% por peso.

6.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque el contenido en K_2O es del 6 al 12% por peso.

5.-

7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA OBTENER UN ESMALTE VITREO PARA ALUMINIO Y OTROS METALES LIGEROS".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve páginas mecanografiadas.

10.-

Madrid, 27 Noviembre 1959

ALFONSO UNGRIA