

SECCION TECNICA
CLASIFICACION: I. P. C.
CLASE <u>A 47</u>
SUBCLASE <u>5</u>



Nº 365.566

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

FERRO CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
4150 East 56th Street, Cleveland, Ohio,
U.S.A., relativa a:

"METODO DE FABRICACION DE RECUBRIMIENTOS
AUTOLIMPIANTES PARA SUPERFICIES CALENTA-
DAS"

= = = = =

Inventor: William Stephen Lee

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
nº 715.186 de fecha 22 marzo
1969.



MEMORIA DESCRIPTIVA

El campo de esta invención puede describirse de manera general como el de las mejoras en los recubrimientos para forros de horno, y más particularmente, en la obtención

5. de una frita de esmalte de porcelana mejorada de una composición tal que, al ser incorporada en un recubrimiento de esmalte de porcelana, aplicada a un substrato adecuado y calentada entonces dentro de una gama crítica de temperaturas, los

10. residuos de alimentos, que salpican normalmente el revestimiento de un horno durante la cocción o el asado, se oxidan rápida y completamente formando un fino residuo de cenizas que puede sacarse fácilmente del recinto del horno. - - - -

Si bien hasta ahora los hornos autolimpiantes se hallaban de manera general en las cocinas eléctricas, el esmalte obtenido según esta invención proporciona un medio para hacer que las cocinas a gas sean también autolimpiantes.

15. Esto es, una cocina eléctrica es, por construcción, capaz de calentar sus partes autolimpiantes a altas temperaturas de oxidación, directamente por elementos situados junto a las

20. superficies contrarias a las que se deben limpiar. Por el contrario, un horno de gas no puede construirse fácil o prácticamente de modo que las paredes del horno sean muy autolimpian-



tes de forma controlable a las temperaturas de oxidación por disposición de quemadores de gas junto a dichas superficies contrarias a las que se deben limpiar. - - - - -

5. Según ello, para obtener eficazmente un horno de gas autolimpiante es esencial que su superficie interior de trabajo sea tal que funcione a temperaturas de oxidación relativamente bajas y que sea capaz de realizar la oxidación a las temperaturas de la atmósfera ambiente del horno, utilizando quemadores de cocción o de asado de horno normal, dispuestos de forma convencional. - - - - -

10. Es bien conocido que el aumento de oxígeno en una atmósfera reduce eficazmente la temperatura a la que se oxidan los materiales. Esto se observa particularmente cuando se exponen materiales orgánicos a atmósferas que tienen un alto porcentaje de oxígeno. El inventor ha hallado que ciertos esmaltes de porcelana producidos a partir de fritas (vidrio), suministran eficazmente oxígeno cuando se hallan en contacto con la superficie del esmalte materiales orgánicos tales como residuos de alimentos, y que el oxígeno de una atmósfera normal es absorbido por el recubrimiento, oxígeno que es, en teoría, o almacenado o difundido a través del recubrimiento de esmalte, por lo que queda disponible suficiente exceso de oxígeno para fomentar la oxidación de los residuos de alimentos cuando el recubrimiento se calienta a continuación, según esta invención. - - - - -

Este fenómeno de absorción de oxígeno parece tener



5. lugar aproximadamente a la misma temperatura superficial que la necesaria para la oxidación de un residuo orgánico que esté en contado con la superficie y es mejorado en gran manera por la presencia, dentro de la fritada de esmalte y derritidos homogéneamente por toda ésta, de ciertos óxidos metálicos inductores de la oxidación, tales como el óxido de cobalto, aunque no se está limitado a éste. - - - - -

10. En este momento, una lectura de la patente norteamericana 3.266.477 concedida a Stiles ayudará mucho a apreciar los resultados inesperados y brillantes de la presente invención. - - - - -

15. Stiles indica la utilización de cierto número de materiales catalizadores dispersados sobre las superficies del horno por medio de cierto número de sistemas diferentes con el fin de ayudar a la oxidación de los residuos del horno. - - - - -

20. De la explicación general de Stiles resultará que es crítico para su invención que sus materiales catalizadores estén finamente distribuidos por la superficie del horno. - - - - -

25. Uno de los métodos por los que Stiles obtiene una distribución fina de su catalizador sobre un forro de horno es hundirlo en la superficie del mismo. Stiles establece muy enfáticamente -en la parte inferior de la columna 2, líneas 70-72- que, aunque puede distribuir su material catalizador



sobre la superficie de un recubrimiento de esmalte y recalentar el recubrimiento a fin de embeber "parcialmente" su catalizador en la capa cerámica, el catalizador no debe embeberse tan profundamente que obstruya el acceso a su catalizador distribuido superficialmente. Véase también la columna 5, líneas 25 y siguientes, en donde Stiles subraya de nuevo que es absolutamente esencial que sus partículas de catalizador no queden embebidas demasiado profundamente en el recubrimiento de esmalte puesto que de ello podría resultar una inactividad del limpiado. - - - - -

5.

10.

Los ejemplos 4 y 10-18 inclusive de Stiles son realizaciones específicas de la utilización de un esmalte de porcelana como base para las partículas catalíticas de Stiles. Se dirige particularmente la atención al número de etapas complejas de cada operación a fin de obtener una capa superficial catalítica operativa sobre esmalte de porcelana. - -

15.

Por la misma naturaleza de la capa catalítica expuesta por Stiles, las llamadas partículas catalíticas de Stiles son muy susceptibles de ser eliminadas por abrasión, por lo que se reduce notoriamente su eficacia después de un período de tiempo de utilización. - - - - -

20.

Sin embargo, el inventor ha hallado, sorprendentemente y exactamente al contrario de lo que enseña Stiles, que se logra una mejora totalmente inesperada incorporando en la fritada grandes cantidades de ciertos óxidos metálicos inductores de oxidación, derritiéndolos homogéneamente por toda la

25.



matriz de vidrio fritada, que posteriormente se muele para formar un esmalte de porcelana y se aplica a un forro de horno, requiriendo sólo la etapa 1 de los ejemplos del esmalte de Stiles, lo que permite eliminar completamente las etapas 2-5 de los ejemplos 4 y 11-18 inclusive de Stiles, y las etapas 2-6 inclusive del ejemplo 10 de Stiles. - - - - -

Además, al incorporar el óxido metálico inductor de oxidación en la matriz de vidrio de la fritada la presente invención, aquél queda fijado por todo el recubrimiento de esmalte permanentemente de tal manera que ningún grado de abrasión puede nunca sacarlo del mismo. Esto es, si el recubrimiento de esmalte se desgasta o abrasiona con el uso, la dispersión homogénea del óxido metálico inductor de oxidación por todo el recubrimiento de esmalte garantiza que haya siempre disponible, en o cerca de la superficie del recubrimiento, una reserva de óxido metálico inductor de oxidación para oxidar los residuos de alimentos. - - - - -

Ambas ventajas principales anteriores se alcanzan debido a la mejora inesperada, contrariamente a las enseñanzas de la técnica, de fundir literalmente y sumergir completamente el óxido metálico inductor de oxidación homogéneamente por toda la matriz de la fritada de vidrio, componente básico de un recubrimiento de horno constituido por esmalte de porcelana. - - - - -

Otra ventaja de incorporar estos óxidos inductores de oxidación directamente en la fritada es que, dado que el óxi



do va a ser fundido directamente en el vidrio, no se requieren calidades muy refinadas del mismo, siendo sólo suficientes las calidades cerámicas normales. - - - - -

5. Anteriormente, las salpicaduras de aceite vegetal en una superficie de horno requerían normalmente temperaturas de 800°F (a todos los efectos se recuerda que °C = (°F - 32) . 5/9) para oxidarlas eficazmente. El vidrio, esmalte de porcelana o vidriado realizados según esta invención oxidarán y eliminarán eficazmente salpicaduras a 500°F con un tiempo de exposición al calor igual al requerido previamente para oxidar a 800°F. La oxidación a temperaturas inferiores del orden de 350°F puede lograrse con las fritas de esta invención, pero tiene lugar a una velocidad menor. - - -

15. Descrita brevemente, esta invención se refiere a la fabricación de una frita muy mejorada y a un método para utilizarla, a fin de producir un recubrimiento de forro de un horno de esmalte de porcelana, cuyo componente de frita vítrea contiene un total de preferentemente 15 a 55 por ciento en peso, pero que puede variar, según las características de la frita, de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 79 por ciento en peso, de uno o más de los siguientes óxidos metálicos inductores de oxidación: - - - - -

- 25. óxido de cobalto
- óxido de manganeso
- óxido de cobre
- óxido de cromo.

Dicha frita se muele subsiguientemente para forma una masa de



esmalte de porcelana para su aplicación y cochura sobre el substrato metálico que forma un forro de horno de cocina. -

5. La estructura general cajiforme de un forro de horno o de asador de cocina es bien conocida para el público, de modo que no se considera necesaria una descripción gráfica de la misma, y estas estructuras son generalmente de acero recubierto con esmalte de porcelana. Sin embargo, es bien conocido que el esmalte de porcelana puede aplicarse a varios substratos metálicos tales como de aluminio, de acero inoxidable, etc. Se halla por ello dentro del alcance de esta invención utilizar un forro de horno producido a base de cualquier metal capaz de resistir las temperaturas del horno de cocina, recubierto subsiguientemente con un esmalte que contiene la frita de esta invención. - - - - -

15. En la práctica de la invención, una frita de esmalte es intermitentemente pesada, mezclada, derritida y enfriada bruscamente en escama o en frita, utilizando materiales y procesos intermitentes convencionales, excepto por lo que se refiere a las nuevas cantidades de los óxidos metálicos inductores de oxidación contenidos, tal como se describe posteriormente. - - - - -

20. Como se desarrollará a continuación, la composición básica de la frita -aparte del óxido metálico inductor de oxidación contenido- que es útil para la práctica de esta invención no se considera crítica, y se requiere sólo que la frita, cuando esté derritida con un porcentaje dado de óxido me-

25.



tálico inductor de oxidación, tenga una fusibilidad y las características físicas requeridas para ser capaz de ser aplicada a un substrato metálico y cocida para formar un recubrimiento de esmalte de porcelana adherido que tenga preferentemente una superficie de mate a semimate. - - - - -

5.

Las expresiones "mate" y "semimate" son bien conocidas en la técnica del esmaltado de porcelana y no se considera necesaria una descripción detallada y cuantitativa de las mismas. - - - - -

10. Aunque la composición como a tal no es importante, se indican a continuación en la Tabla I, para guía general, los componentes óxidos que pueden constituir cualquier fritada útil para esta invención, indicando una gama general de cada componente en porcentaje en peso y sobreentendiéndose que, cuando varía el porcentaje en peso de los componentes de cualquier fritada dentro de la gama indicada, totalizarán 100. - - - - -

15.

Además, uno o más de los componentes indicados pueden eliminarse completamente para una fritada o pueden añadirse, para varios fines especiales, otros óxidos bien conocidos, aunque no se indiquen a continuación. - - - - -

20.



TABLA I

Composición de los óxidos de la frita
Partes en peso

		<u>% en peso</u>
5.	BaO	0-20
	B ₂ O ₃	0-30
	CaO	0-30
	K ₂ O	0-20
	Li ₂ O	0-15
10.	Na ₂ O	0-20
	P ₂ O ₅	0-20
	Sb ₂ O ₅	0-30
	SiO ₂	10-60
	TiO ₂	0-30
15.	ZnO	0-20
	F ₂ (1)	0-10
	Oxidos metálicos (2) induc tores de oxidación	10-79
20.	Los componentes anteriores totalizan 100 cuando varían dentro de los límites indicados.	
	(1) F ₂ computado como O ₂ de sustitución en la anterior composición.	
	(2) Cobalto, manganeso, cobre o cromo.	

25. Los óxidos metálicos inductores de oxidación pueden ser un óxido, o cualquier combinación, de los óxidos de cobre, cobalto, manganeso y, en una cantidad limitada, óxido de cromo. La cantidad utilizada de óxidos metálicos inductores de



oxidación depende de los otros elementos que constituyen el vidrio sólo en el grado que las mayores cantidades de óxidos metálicos inductores de oxidación pueden variar la fusibilidad de un vidrio dado, y alterar con ello sus características de trabajabilidad, requiriendo un ajuste apropiado de la cantidad de óxidos metálicos inductores de oxidación dentro de su gama de trabajo. - - - - -

Los anteriores óxidos metálicos inductores de oxidación actuarán todos para proporcionar características de oxidación de residuos en la práctica de esta invención ya sea solos o en combinación con los otros. - - - - -

Sin embargo, el cromo, para ser eficaz, debe estar acompañado en la composición vítrea por lo menos por uno de los otros tres óxidos metálicos inductores de oxidación, si se utiliza el equivalente del ciclo de cocción de tres minutos y medio indicado posteriormente. Por el contrario, a fin de que el cromo actúe solo como el único óxido inductor de oxidación, o bien se requerirá un ciclo de cocción más largo (por ejemplo el equivalente a un ciclo de cocción de cinco minutos en comparación con el ciclo de cocción de tres minutos y medio indicado posteriormente) o bien se deberá cocer a una temperatura de 50 a 100°F más alta que las temperaturas indicadas posteriormente, con el ciclo de cocción equivalente de tres minutos y medio, para una fritada dada. - - - - -

Así, por ejemplo, un esmalte vítreo que contenga 5 por ciento en peso de óxido de cobalto y 30 por ciento en pe-



so de óxido de cromo proporcionará, según los siguientes procesos de ensayo, cualidades de oxidación de residuos muy superiores que un vidrio que contenga sólo 5 por ciento en peso de óxido de cobalto o 35 por ciento en peso de óxido de cromo como óxido metálico inductor de oxidación de los residuos si se emplean el ciclo y la temperatura normales de cochura.

5.

Pero en ausencia de por lo menos 5 por ciento de cobalto, manganeso o cobre, a una fritada que contenga cromo como el único óxido inductor de oxidación debe dársele un tratamiento térmico ligeramente mayor, ya sea por lo que se refiere al tiempo o a la temperatura, como se ha indicado anteriormente, a fin de proporcionar los benéficos resultados de esta invención. - - - - -

10.

Y, como se ha indicado anteriormente, aunque la gama preferida de óxidos metálicos inductores de oxidación es del orden de 15 a 55 por ciento en peso de la fritada solos o en combinación, pueden obtenerse algunas propiedades de oxidación reconocibles y medibles con un porcentaje en peso tan bajo como el 10 y tan alto como el 70 por ciento en peso, según las características dadas de una fritada dada, tales como fusibilidad, etc. - - - - -

15.

20.

Debe sobreentenderse que no hay límite superior medible del óxido inductor de oxidación, siendo el único requisito el que haya bastantes componentes de formación del vidrio distintos para proporcionar un vidrio que sea trabajable y que tenga las cualidades generales de un esmalte de porce-

25.



lana a las temperaturas convencionales de cochura. - - - - -

Los siguientes ejemplos específicos de trabajo son composiciones de esmalte vítreas específicas útiles en la práctica de esta invención. - - - - -

5.

EJEMPLO 1

Se pesó y se mezcló, en un mezclador adecuado de materias primas de carga intermitente la siguiente composición: - - - - -

		<u>Partes en peso</u>
10.	Bórax	135
	Ceniza de sosa	243
	Carbonato potásico	238
	Carbonato bórico	66
	Dióxido de manganeso	737
15.	Carbonato cálcico	24
	Carbonato lítico	60
	Sílice	1000
	Oxido de zinc	119
	Tripolifosfato sódico	29
20.	Oxido de antimonio	203
	Titania	245

Se derritió entonces la anterior mezcla a 2.350°F, se enfrió (fritó) en agua fría y se secó en un secador a 200°F, tenien



do la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos:

<u>Porcentaje en peso de óxidos</u>		
	B ₂ O ₃	3,1
5.	Na ₂ O	6,8
	SiO ₂	35,2
	K ₂ O	5,6
	BaO	1,8
	MnO ₂	25,7
10.	CaO	0,5
	Li ₂ O	0,8
	ZnO	4,2
	P ₂ O ₅	0,6
	TiO ₂	8,6
15.	Sb ₂ O ₅	7,1

La frita resultante se molió entonces en un molino de bolas convencional utilizando la siguiente adición en el molino:

<u>% en peso</u>		
20.	Vidrio (frita)	100
	Polytran FS (1)	1/2
	NaNO ₂	1/2
	Agua	45

(1) El Polytran FS es una composición biopolimérica



5. soluble en agua que contiene escleroglucano, un polisacárido de alto peso molecular producido por fermentación. La estructura del polímero es substancialmente una cadena lineal de unidades anhidroglucosa enlazadas beta 1-3. Del treinta al treinta y cinco por ciento de las unidades de la cadena lineal soportan unidades simples anhidroglucosa enlazadas beta 1-6. - - - - -

10. Este esmalte se trituró a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc y entonces se esparció sobre un substrato preparado adecuadamente con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado (1 pie cuadrado equivale, aproximadamente, a 0,093 m²). Entonces el esmalte se coció a 1450°F durante tres minutos hasta obtener una superficie mate y los esmaltes de esta invención se cocerán normalmente a temperaturas inferiores a los 1600°F. - - - - -

15.

20. La anterior adición de molino se considera, como resulta evidente, "libre de arcillas" y puede aplicarse a cualquier substrato metálico recubierto con un fondo o, por medio de un proceso directo, sobre un substrato metálico preparado de forma adecuada. - - - - -

25. La frita que contiene el óxido metálico inductor de oxidación anterior se comparó con una frita similar que no contenía tal óxido, así como un esmalte de horno clásico en el siguiente ensayo. En este ejemplo y en todos los siguientes, la norma de comparación era un esmalte que tenía substancialmente la misma composición que el esmalte valorado, según esta invención, excepto por lo que se refiere al óxido metálico inductor de oxidación, junto con un esmalte de horno convencional que se halla en las anteriores aplicaciones para



hornos, y que no contiene óxidos metálicos inductores de oxidación en las cantidades utilizadas en la frita de esta invención. - - - - -

5. Este ejemplo y los siguientes se valoraron por calentamiento a 390°F en la cual temperatura se dispuso una gota de cada uno de varios tipos de residuos de alimentos (manteca, grasa de carne y agua azucarada) sobre la muestra caliente con un cuentagotas. Las muestras de ensayo se calentaron entonces a 550°F durante dos horas. - - - - -

10. Al final de este período de dos horas las muestras se enfriaron y se valoraron. El recubrimiento de esta invención con el dióxido de manganeso derretido no dejó suciedad residual, mientras que las dos muestras de comparación que no contenían óxidos metálicos inductores de oxidación, tenían un residuo negro adherido muy fuertemente y desagradable donde se habían dispuesto las muestras de alimentos. - - - - -

EJEMPLO 2

Se pesó la siguiente composición y se mezcló en una mezcladora:

	<u>Partes en peso</u>
20. Ceniza de sosa	400
Nitrato sódico	137
Oxido de cobalto	1000
Carbonato cálcico	1030



Cuarzo	1036
Oxido de zinc	226

La mezcla anterior se derritió a 2350°F se enfrió (fritó) en agua fría y se secó en un secador a 200°F, teniendo la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos: - - - - -

<u>Porcentaje en peso de óxidos</u>	
Na ₂ O	9,4
CaO	18,0
10. SiO ₂	33,2
ZnO	7,3
CoO	32,1

La frita se molió en un molino convencional de bolas utilizando la siguiente adición de molino, libre de arcilla: - - - - -

<u>% en peso</u>	
Vidrio (frita)	100
Polytran FS	1/2
NaNO ₂	1/2
20. Agua	45

Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc y se esparció sobre un substrato adecuado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado. El esmalte se co



ció entonces a 1400°F durante tres minutos para obtener una superficie mate. - - - - -

5. La frita anterior se valoró respecto a una muestra y un esmalte de horno convencional según los procesos del ejemplo 1. Al final de este período de ensayo de dos horas las muestras se enfriaron y se compararon. El vidrio con el cobalto derretido en el mismo no tenía suciedad residual, mientras que la muestra de un esmalte convencional y la muestra sin el cobalto tenían un residuo negro muy adherido. - -

10. EJEMPLO 3

Un vidrio de la siguiente composición de cochura en bruto se pesó y se mezcló intermitentemente en una mezcladora: - - - - -

		<u>Partes en peso</u>
15.	Ceniza de sosa	543
	Nitrato sódico	79
	Carbonato potásico	97
	Carbonato bórico	131
	Oxido de cobalto	1000
20.	Carbonato lítico	138
	Sílice	629
	Titania	318
	Litargirio	821
	Oxido de antimonio	64



La mezcla se derrititió entonces a 2200°F, durante cuarenta minutos, se enfrió en agua fría y se secó en un secador a 200°F, teniendo la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos: - - - - -

5.	<u>Porcentaje en peso de óxidos</u>	
	Na ₂ O	10,1
	K ₂ O	1,9
	TiO ₂	9,4
	Li ₂ O	1,6
10.	BaO	2,9
	PbO	24,2
	Sb ₂ O ₅	1,9
	SiO ₂	18,5
	Co ₂ O ₃	29,5

15. La frita se molió entonces en un molino de bolas convencional utilizando la siguiente adición de molino: - -

	<u>% en peso</u>	
	Vidrio (frita)	100
	Arcilla	4
20.	Bentonita	3/8
	K ₂ CO ₃	1/8
	Keltex (1)	1/16
	Alúmina	20
	Agua	55

25. (1) Un alginato fabricado por la Kelco Co., de función similar al tragacanto de goma.



5. Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc, luego se esparció sobre un substrato adecuadamente preparado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado y luego se coció a 1450°F durante tres minutos para obtener una superficie mate. - - - - -

10. Como se ha indicado anteriormente, es deseable que los esmaltes de esta invención, para ser más eficaces, tengan un acabado superficial mate o semimate y las fritas de los ejemplos 1 y 2 eran del tipo llamado "automateante". La fritta del ejemplo 3, por el contrario, será normalmente cocida a un brillo relativamente elevado y la inclusión de 20 por ciento en peso de alúmina en la adición del molino tiene el efecto de fomentar en el recubrimiento de esmalte final el grado requerido de mate. - - - - -

15. Las muestras se valoraron siguiendo el mismo proceso que en el ejemplo 1. Al final del período de ensayo de dos horas las muestras se enfriaron y se valoraron. El vidrio con el cobalto derritido en el mismo no tenía suciedad residual, mientras que las muestras del esmalte convencional y la muestra de comparación tenían residuos negros muy adheridos donde se les habían aplicado muestras de alimentos. - - - - -

20.

EJEMPLO 4

25. Para demostrar que un vidrio relativamente simple es susceptible de adaptarse a la práctica de esta invención se pesó y se mezcló en una mezcladora la composición siguien



te: -----

	<u>Partes en peso</u>
Carbonato bórico	520
Oxido de cobalto	1328
5. Acido bórico	730

Este vidrio se derritió entonces a 2500°F durante cincuenta minutos, se enfrió en agua fría y se secó en un secador a 200°F, teniendo la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos:

10.	<u>Porcentaje en peso de óxidos</u>	
	BaO	18
	B ₂ O ₃	19
	CoO	63

15. La frita se molió entonces en un molino de bolas convencional utilizando la siguiente adición de molino:

	<u>% en peso</u>
Vidrio (frita)	100
Polytran FS	1/2
NaNO ₂	1/2
20. Agua	45

Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc, luego se esparció sobre un substrato adecuadamente preparado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado



do y luego se coció a 1500°F durante dos minutos para obtener una superficie mate. - - - - -

5. Estas muestras se valoraron utilizando el mismo proceso que en el ejemplo 1. Después del ciclo de limpiado, el vidrio con el óxido de cobalto derritido en el mismo estaba substancialmente libre de suciedad residual, mientras que las muestras de esmalte convencional y la muestra de comparación tenían un depósito negro muy adherido. - - - - -

EJEMPLO 5

10. Un vidrio mate con la siguiente composición se pesó y se mezcló en una mezcladora:

		<u>Partes en peso</u>
	Bórax	135
	Ceniza de sosa	192
15.	Carbonato potásico	238
	Carbonato bórico	66
	Dióxido de manganeso	280
	Blanco de alfarero	24
	Carbonato de litio	60
20.	Cuarzo en polvo	1000
	Oxido de zinc	119
	Tripolifosfato sódico	100
	Oxido de antimonio	203
	Titania	245



La mezcla se derritió entonces a 2350°F durante cuarenta minutos, se enfrió en agua fría y se secó en un secador a 200°F, teniendo la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos:

	<u>Porcentaje en peso de óxidos</u>	
5.	B ₂ O ₃	3,63
	Na ₂ O	8,01
	K ₂ O	6,64
	BaO	2,10
10.	CaO	0,54
	Li ₂ O	0,99
	MnO ₂	10,00
	P ₂ O ₅	2,38
	SiO ₂	41,37
15.	TiO ₂	10,13
	ZnO	4,90
	Sb ₂ O ₅	9,31

La frita se molió entonces en un molino convencional de bolas utilizando la siguiente adición de molino:

	<u>% en peso</u>	
20.	Vidrio (frita)	100
	Polytran FS	1/2
	NaNO ₂	1/2
	Agua	45

25. Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/ma



lla 400/50 cc, luego se esparció sobre un substrato adecuadamente preparado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado y luego se coció a 1400°F durante tres minutos para obtener una superficie mate. - - - - -

5. Las muestras se valoraron siguiendo el mismo proceso que en el ejemplo 1. Al final del período de ensayo de dos horas, las muestras se enfriaron y se valoraron. El vidrio con 10% de manganeso derretido en el mismo no dejó suciedad residual mientras que una muestra de un esmalte convencional tenía un depósito negro adherido fuertemente. - -

10. Como se ha indicado anteriormente, la composición de las fritas útiles según esta invención no es demasiado crítica y este hecho se demostrará indicando en la Tabla II siguiente las gamas de los distintos componentes óxido abarcadas por los ejemplos 1-5. - - - - -

TABLA II

Composición de los óxidos de la frita

Partes en peso

		<u>% en peso</u>
20.	BaO	0-18
	B ₂ O ₃	0-19
	CaO	0-18
	K ₂ O	0-7
	Li ₂ O	0-2
25.	Na ₂ O	0-10



	P ₂ O ₅	0-3
	Sb ₂ O ₅	0-10
	SiO ₂	0-42
	TiO ₂	0-10
5.	ZnO	0-8
	PbO	0-24
	Oxidos metálicos (1) inductores de oxidación	10-63

10. Los componentes anteriores totalizan 100 cuando varían dentro de los límites indicados.

(1) Cobalto, manganeso, cobre o cromo. - - - - -

15. Si bien se ha demostrado la utilidad para esta clase de recubrimientos vítreos con respecto a hornos de cocción autolimpiantes, debe sobreentenderse que la capacidad de un recubrimiento vítreo tal como el de la invención para oxidar compuestos orgánicos puede también tener una amplia aplicación en cierto número de campos diferentes, como por ejemplo utilización del esmalte en cuestión con los sistemas de escape para hornos de cochura de pintura por los que los vapores, antes de ser descargados a la atmósfera abierta, pueden exponerse a una serie de superficies calentadas recubiertas con el esmalte de porcelana de la invención y oxidarlos con ello hasta que formen compuestos no perjudiciales desde el punto de vista de la contaminación del aire. La misma teoría puede aplicarse a los sistemas de escape de los automóviles, cuyos interiores podrían recubrirse con el esmalte de la invención para hacer que ciertos productos de combustión fueran menos nocivos y perjudiciales antes de su descarga a la

20.

25.



atmósfera. - - - - -

La capacidad de estos recubrimientos para oxidar productos orgánicos es función del tiempo, la temperatura y el tipo de compuesto orgánico a oxidar. De manera general,

5. por debajo de una temperatura de 350°F sólo puede obtenerse poca o ninguna oxidación eficaz. Se prevé que la temperatura límite superior de oxidación utilizando el recubrimiento de la invención esté cerca de 600°F. Esto proporciona la ventaja adicional de que, a esta temperatura, no se

10. consideraran necesarios dispositivos de seguridad y bloqueo adicionales puesto que la posibilidad de explosión resultante de que de pronto quede disponible oxígeno en exceso debido a una apertura inadvertida de la puerta del horno se considera notoriamente reducida dentro de estos límites, mientras

15. que a temperaturas más altas requeridas por los métodos anteriores de oxidación térmica de residuos de los hornos había siempre el peligro de tal explosión, lo que requería la inclusión en la instalación de un dispositivo de bloqueo de seguridad de la puerta del horno, que se utilizaba durante el

20. proceso de oxidación. - - - - -

De los anteriores ejemplos de trabajo, excepto cuando el porcentaje de óxido inductor de oxidación en la frita puede reducirse por medio de componentes añadidos en la molienda, tales como la alúmina del ejemplo 4, el porcentaje

25. en peso del óxido inductor de oxidación se hallará en el recubrimiento de esmalte final cocido con substancialmente el mismo porcentaje de peso que en la frita. - - - - -



Habiéndose descrito e ilustrado la invención, debe sobreentenderse que las reivindicaciones siguientes deben considerarse en toda su amplitud de protección con respecto a los equivalentes que la experiencia y la práctica pudieran aconsejar. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 10. 1.- Método de fabricación de recubrimientos auto-limpiantes para superficies calentadas y más particularmente para la fabricación de una frita de esmalte de porcelana capaz de ser fundida sobre un substrato para obtener una superficie de mate a semimate, caracterizado porque comprende
- 15. las etapas de: a) proveer por fusión una frita de esmalte de porcelana que tiene fundido homogéneamente por toda su masa por lo menos un inductor de oxidación, elegido del grupo compuesto por los óxidos de Co, Mn, Cu y Cr, en una cantidad que totaliza de aproximadamente 10 a aproximadamente 70
- 20. por ciento en peso de dicha frita, y b) enfriarla bruscamente al estado fritado, a fin de proporcionar una frita de esmalte de porcelana capaz de oxidar residuos orgánicos que se hallen sobre la misma, a una temperatura desde aproximadamente 350°F a aproximadamente 600°F (aproximadamente, de 177 a
- 25. 316°C). - - - - -



2.- Método de fabricación de recubrimientos autolim-
pantes para superficies calentadas y más particularmente para
la producción de una composición vítrea fundida en un substrato,
caracterizado porque comprende las etapas de: a) proveer
5. por fusión una frita de esmalte de porcelana que tiene fundido
homogéneamente por toda su masa por lo menos un inductor
de oxidación, elegido del grupo compuesto por los óxidos de
Co, Mn, Cu y Cr, en una cantidad que totaliza de aproximada-
mente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de dicha frita,
10. b) enfriarla bruscamente al estado fritado, y c) fundir dicha
frita en una composición vítrea y en forma de un recubrimiento
de esmalte de porcelana que tiene una superficie de mate a
semimate sobre un substrato, a fin de proporcionar una
composición vítrea capaz de oxidar residuos orgánicos que
15. se hallen sobre la misma, a una temperatura desde aproximada-
mente 350°F a aproximadamente 600°F (aproximadamente, de 177
a 316°C). - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado
porque dichos inductores de oxidación se hallan presentes
20. en dicha frita o en dicha composición vítrea en desde aproximada-
mente 15 a aproximadamente 55 por ciento en peso. - - -

4.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado
porque dicho substrato es un sustrato metálico y la frita
de esmalte de porcelana se cuece sobre el mismo a una temperatura
inferior a 1600°F (aproximadamente, 871°C), incorporada
25. a un recubrimiento de esmalte de porcelana de mate a semi-
mate, que es capaz de oxidar residuos orgánicos que se hallen

22



sobre el mismo, a una temperatura de aproximadamente 350°F a aproximadamente 600°F (aproximadamente, de 177 a 316°C). - -

5. 5.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el inductor de oxidación se elige del grupo compuesto por los óxidos de Co, Mn y Cu y comprende además óxido de Cr inductor de oxidación, siendo el porcentaje en peso total de dichos óxidos de Co, Mn y Cu, solos o en combinación, de por lo menos 5 por ciento en peso de dicha composición vítrea. - - - - -

10. 6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho substrato es la superficie activa de un forro de horno. - - - - -

7.- "METODO DE FABRICACION DE RECUBRIMIENTOS AUTOLIMPIANTES PARA SUPERFICIES CALENTADAS". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 22 MAR. 1969

F. A. M. CURELL SUÑOL

mp.