

374160



DIC. 1969

374160

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-04</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNITED STATES BORAX AND CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: 3075 Wilshire Boulevard, LOS ANGELES

California, U.S.A.

ENUNCIADO: "UN METODO DE FORMACION DE UN FUNDENTE PARA UNA COMPOSICION CERAMICA".

Prioridad: Patente británica n.º 57372/68 del 3-12-68.

374160

-2



1

Este invento se refiere a fundentes para composiciones cerámicas del tipo constituido por (a) arcilla, (b) sílice y (c) un fundente. A partir de una composición cerámica de este tipo se preparan, cociendo la composición, los artículos configurados conocidos como "vajilla blanca", v.g. porcelana, alfarería y loza.

5

10

En las composiciones cerámicas de este tipo, la arcilla es normalmente una mezcla de arcilla grasa y arcilla de china y la sílice puede ser sílice finamente pulverizada, generalmente calcinada. El fundente se incluye en la composición para hacer posible su cocido con éxito a una temperatura más baja; los fundentes convencionales son piedra (v.g. piedra de Cornish), feldespatos y sienita nefelina.

15

Una descripción de ciertas composiciones de este tipo puede encontrarse en la "Encyclopaedia of Chemical Technology" (Kirk-Othmer) Volumen III (1954), utilizada por la Interscience Encyclopaedia, en un artículo titulado "Ceramic Industries (White-Ware)".

20

En nuestra solicitud de patente inglesa número 1.157.434 se describen unas composiciones cerámicas en las que en lugar de un fundente convencional se emplea un borato metálico (distinto de un borato de metal alcalino).

25

El borato metálico preferido es borato cálcico ($2CaO \cdot 3B_2O_3$).

30

Ahora hemos puesto a punto un nuevo material que puede ser utilizado como fundente para una composición cerámica del tipo antes indicado. El nuevo material de este invento comprende una fritada fundida cuyo análisis, expresado en óxidos, es el siguiente: SiO_2 - 20-60 %; B_2O_3 -

374160



1 30-60 %; CaO y/o MgO - 5-30 %; y Na₂O - 0-15 %. Todas las partes y porcentajes en esta memoria se dan en peso.

5 El invento incluye además de este material fundente, un método para la formación del mismo que consiste en (i) formar una mezcla de compuestos que contienen oxígeno, silicio y calcio y/o magnesio y optativamente sodio, de forma que la mezcla tenga una composición, expresada en óxidos, igual a la definida anteriormente, (ii) calentar la mezcla hasta que se forma una masa fundida homogénea y
10 después enfriar la masa fundida y (iii) moler la masa fundida enfriada.

15 El invento comprende también una composición cerámica constituida por (a) arcilla, (b) sílice y (c) un fundente, en la que el componente (c) es el nuevo fundente. Además, el invento incluye una composición cerámica constituida por (a) arcilla, (b) sílice y (c) un fundente, en la que el componente (c) es el nuevo fundente junto con otro. El invento también comprende un artículo de cerámica
20 formado cociendo una de las presentes composiciones e incluye este artículo cuando ha sido vidriado.

25 Los artículos de cerámica preparados a partir de las composiciones que contienen el nuevo fundente de este invento son notables por su menor densidad en comparación con los artículos fabricados con composiciones que contienen los fundentes convencionales. Además, con cierto sacrificio de la reducción de la densidad, es posible realizar con este nuevo fundente artículos de cerámica que son
30 más resistentes, según el módulo de ruptura, que los artí-

374160



1

5

10

15

20

25

30

culos similares preparados con un fundente convencional.

Quando el nuevo fundente se utiliza junto con un fundente convencional, naturalmente se emplea una cantidad menor de fundente convencional que en la práctica normal.

Quando el fundente es una mezcla del nuevo fundente y otro el otro fundente constituye normalmente como máximo la mitad del fundente total y con frecuencia la tercera parte como máximo.

En general, cuando el nuevo fundente sustituye a la piedra, se ha encontrado que es necesaria una proporción más pequeña que la de la piedra reemplazada. Por ejemplo, una composición pueden requerir 15 partes por ciento de fundente de piedra para dar un resultado deseado en el artículo cocido, mientras que la composición correspondiente solamente requiere 5 partes del nuevo fundente cuando se trata de aumentar la resistencia y solamente 3 partes del nuevo fundente cuando se desea una densidad más baja.

Aunque el nuevo fundente puede carecer de sodio, se prefiere que contenga sodio. Es preferible que el contenido en Na₂O sea de 5-10 %. Las proporciones preferidas son: B₂O₃ - 40-50%, SiO₂ - 25-35 %, v.g. 33 % y CaO y/o MgO - 10-20 %. Así, los análisis posibles y preferidos, expresados en óxidos, son los siguientes en porcentajes:

	<u>Posible</u>	<u>Preferido</u>
NaO ₂	0-15	5-10
CaO y/o MgO	5-30	10-20
B ₂ O ₃	30-60	40-45
SiO ₂	20-60	25-35

374160



IC. 1969

1 Es más conveniente que el fundente contenga calcio en lugar de
magnesio o de calcio-magnesio, ya que el empleo de un compuesto
de magnesio en vez de un compuesto de calcio puede ser ventajoso
en el sentido de que se obtiene más bien un producto más fuerte.

5 Los elementos de este nuevo material fundente no se
encuentran necesariamente presentes como sus óxidos, pero el
análisis elemental se expresa en la forma convencional como
porcentaje en peso de óxidos.

10 En la presente preparación del nuevo fundente, se for
ma primero una mezcla de los materiales de partida apropia
dos. Normalmente los materiales de partida se encuentran en
forma de polvos y se mezclan íntimamente. La siguiente fase
consiste en calentar la mezcla hasta que se ha formado una
masa fundida homogénea. Cuando se calienta la mezcla de mate
15 riales a una temperatura superior al punto de fusión de los
ingredientes de punto de fusión más bajo, como el óxido bóric
co (450°C) o el borato cálcico, los ingredientes de punto de
fusión más alto como cal, magnesia o sílice comienzan a disol
verse en el ingrediente fundido, formando un complejo de es
20 tructura indeterminada pero con la misma composición en óxi
dos que los materiales de partida. La mezcla debe ser calen
tada hasta una temperatura a la que se encuentre totalmente en
estado líquido, de forma que los componentes individuales pue
dan ser entremezclados íntimamente y que pueda tener lugar
25 libremente cualquier reacción entre los componentes. Por lo
tanto, la mezcla inicial debe ser calentada a una temperatu
ra que se encuentre dentro del intervalo de fusión de la mez
cla fundida enfriada. Cuando debe haber calcio en el funden
te, entonces es generalmente necesaria una temperatura de
30 1000°C como mínimo, normalmente del orden de 1100°C depen



1969

374160

1 diendo la temperatura exacta de las proporciones de los
ingredientes respectivos. Cuando ha de haber magnesio en
el fundente pueden ser necesarias temperaturas bastante
más altas.

5 En cuanto a los materiales de partida, se prefie-
re que el contenido en silicio sea proporcionado en forma
de sílice precipitada de un sol de sílice. Como la prepa-
ración del fundente implica la producción de una mezcla
fundida homogénea, puede emplearse como material de parti-
10 da una amplia variedad de boratos, v.g. óxido bórico, bo-
rato sódico, borato cálcico, etc. Por lo menos parte del
calcio y del boro pueden encontrarse en forma de borato
cálcico y no es necesario que el borato cálcico sea
2CaO.3B₂O₃ anhidro. Por lo menos parte del sodio y del bo-
15 ro pueden ser proporcionados en forma de bórax,
Na₂B₄O₇.10H₂O o un tetraborato sódico anhidro. Otro ma-
terial de partida conveniente es la ulexita NaCaB₅O₉.8H₂O;
ésta proporciona Na₂O, CaO y B₂O₃. Puede emplearse bora-
to cálcico incluso en forma de mineral relativamente cru-
do (siempre que esté exento de cantidades excesivas de
20 contaminantes objetables, especialmente hierro), como pue-
den ser los minerales pobres de borosilicatos de calcio
(v.g. howlita y datolita).

25 El borato magnésico y el borato cálcico magnési-
co también pueden ser empleados. El calcio y el magnesio
también pueden ser proporcionados en forma de sus óxidos
o hidróxidos. Con frecuencia se incluye una mezcla de bo-
rato cálcico e hidróxido cálcico. Una combinación preferi-
da es la constituida por hidróxido, óxido o borato de cal-
30 cio o magnesio, sílice y un borato sódico (v.g. tetrabora-

374160



C. 1969

1

to sódico anhidro). El ácido bórico también es un constituyente común de la mezcla.

5

El contenido en SiO_2 de 20-60 % en el nuevo fundente ejerce un notable efecto beneficioso sobre la resistencia de los artículos de cerámica que pueden ser producidos.

10

El nuevo fundente se encuentra generalmente presente hasta una proporción de menos del 15 % de la composición cerámica, v.g. 1-10 % y preferiblemente 3-6 %.

El invento es ilustrado mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Preparación de fundentes

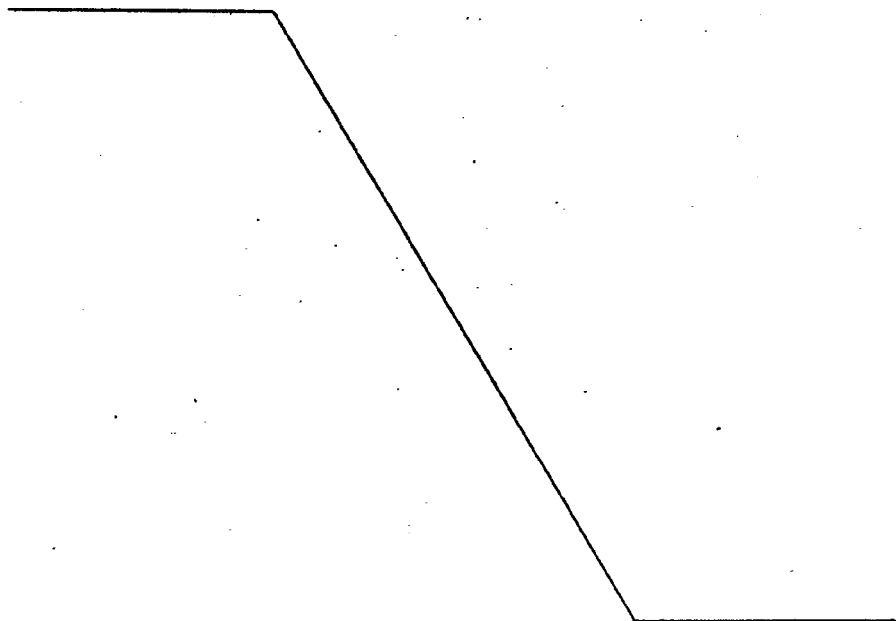
15

Se preparan dos fundentes de acuerdo con el invento, identificados como A y B respectivamente, a partir de los componentes indicados en la Tabla I, columna 2 y cuyo análisis es el de las columnas 3 y 4 de dicha Tabla I.

20

25

30



374160

- 8 -

374160



TABLA I

Fundente clave	Componentes iniciales, peso en gramos				Análisis, partes en peso				Análisis, porcentaje en peso				
	CALBOR hidratado	ácido bórico	DEHYBOR*	óxido cálcico	Sílice	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
A	112,5	97,5	119,1	150	10	30	60	50	6,7	20	40	33,3	
B	192*	150		150	15,5	17,5	67	50	10,3	11,7	44,7	33,3	

*

Nota: CALBOR es la marca comercial de un mineral de borato cálcico transformado; contiene 22 % en peso de agua.

DEHYBOR es bórax anhídrido, Na₂B₄O₇.

1

TABLA I

Fundente clave	Componentes iniciales, peso en gramos					Análisis, ptes en pes		
	CALBOR hidra- tado *	ácido bó- rico	DEHYBOR*	hidróxido cálcico	Sílice	Na ₂ O	CaO	B ₂ O
A		112,5	97,5	119,1	150	10	30	60
B	192*		150		150	15,5	17,5	67

10

*

Nota: CALBOR es la marca comercial de un mineral de borato cálcico de agua.

15

DEHYBOR es bórax anhidro, Na₂B₄O₇.

20

25

30

374160



TABLA I

Ponderado en gramos	Análisis, partes en peso					Análisis, porcentaje en peso			
	Sílice	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	150	10	30	60	50	6,7	20	40	33,3
	150	15,5	17,5	67	50	10,3	11,7	44,7	33,3

es un mineral de borato cálcico transformado; contiene 22 % en pe-

407.



1 Las cantidades indicadas de materiales se pesan, se
mezclan íntimamente a mano, se colocan en un crisol de gra-
fito y se introducen en un horno de gas; éste se lleva len-
tamente a una temperatura de 1200°C, a la cual la mezcla ha
5 formado una masa fundida. Se retira el crisol del horno y
la mezcla fundida se apaga vertiendo en ella un poco de
agua. Se recupera la mezcla, se coloca en una bandeja de
evaporación y se introduce en una estufa eléctrica a 110°C
para que seque. Una vez seca, la mezcla se introduce en un
10 molino de bolas de porcelana cargado con bolas de acero y
se muele durante 16 horas (durante la noche). A la mañana
siguiente el polvo resultante se pasa por un tamiz de 200
mallas de las normas británicas. Finalmente se pasa un imán
15 a través del polvo para recoger las posibles limaduras de
hierro.

EJEMPLO 2

Composiciones cerámicas

20 Se preparan cinco composiciones cerámicas a partir
de la pasta patrón definida más adelante; las composicio-
nes son:

C1 - 85 partes de pasta, 5 partes de fundente A

C2 - 85 partes de pasta, 3 partes de fundente A

C3 - 85 partes de pasta, 5 partes de fundente B

C4 - 85 partes de pasta, 3 partes de fundente B

25 C5 - 85 partes de pasta, 15 partes de fundente de piedra.

La mezcla utilizada en la preparación de estas pas-
tas se prepara a partir de cinco arcillas grasas diferen-
tes y dos arcillas de china distintas, con fines experimen-
tales; es evidente que se puede utilizar una sola arcilla
30



1969

374160

1 de cada tipo. La mezcla utilizada tiene las siguientes composiciones:

		<u>Partes en peso</u>	
5	Arcilla grasa Vitblend	5	}
	Arcilla grasa B.W.S.	5	
	Arcilla grasa E.W.V.A (pH, 5,1)	5	
	Arcilla grasa E.O.B.C. (pH, 5,2)	5	
	Arcilla grasa azul Fayles	5	
			25 partes arcilla grasa
10	Arcilla de china S.C. (pH, 4,5)	12,5	}
	Arcilla de china C.C. (pH, 4,5)	12,5	
			25 partes de arcilla de china
	Sílice	35	35 partes de sílice

15 Los análisis de estas arcillas se encuentran en nuestra patente inglesa nº 1.157.434.

Las mezclas se combinan, se pasan por un tamiz de 120 mallas de las normas británicas y se secan en bandejas de escayola hasta consistencia plástica.

20 Cada una de las mezclas se pasa después a través de un molino de muelas, se forman unas varillas de 0,5" de diámetro (12,7 mm) y aproximadamente 6" de longitud (15 cm.) y varillas de 3/4" de diámetro (18,6 mm) que posteriormente se cortan en longitudes de 1" (25,4 mm) de las cuales se preparan formas ovoidales arrollándolas a mano.
25 Cada una de las varillas y ovoides se marca y se numera para futuras referencias.

EJEMPLO 3

Cocido de la composición

30 Diez varillas, cuatro ovoides y dos piezas de deformación de cada una de las composiciones se introducen en

374160



1969

1

una estufa a 110°C para que se sequen, después de lo cual se introducen en un horno y se cuecen, elevando la temperatura hasta el máximo establecido a razón de 50°C por hora, con una permanencia de 2 horas a la temperatura máxima.

5

Las muestras se cuecen a las temperaturas respectivas antes indicadas, encontrándose los resultados en la siguiente Tabla II.

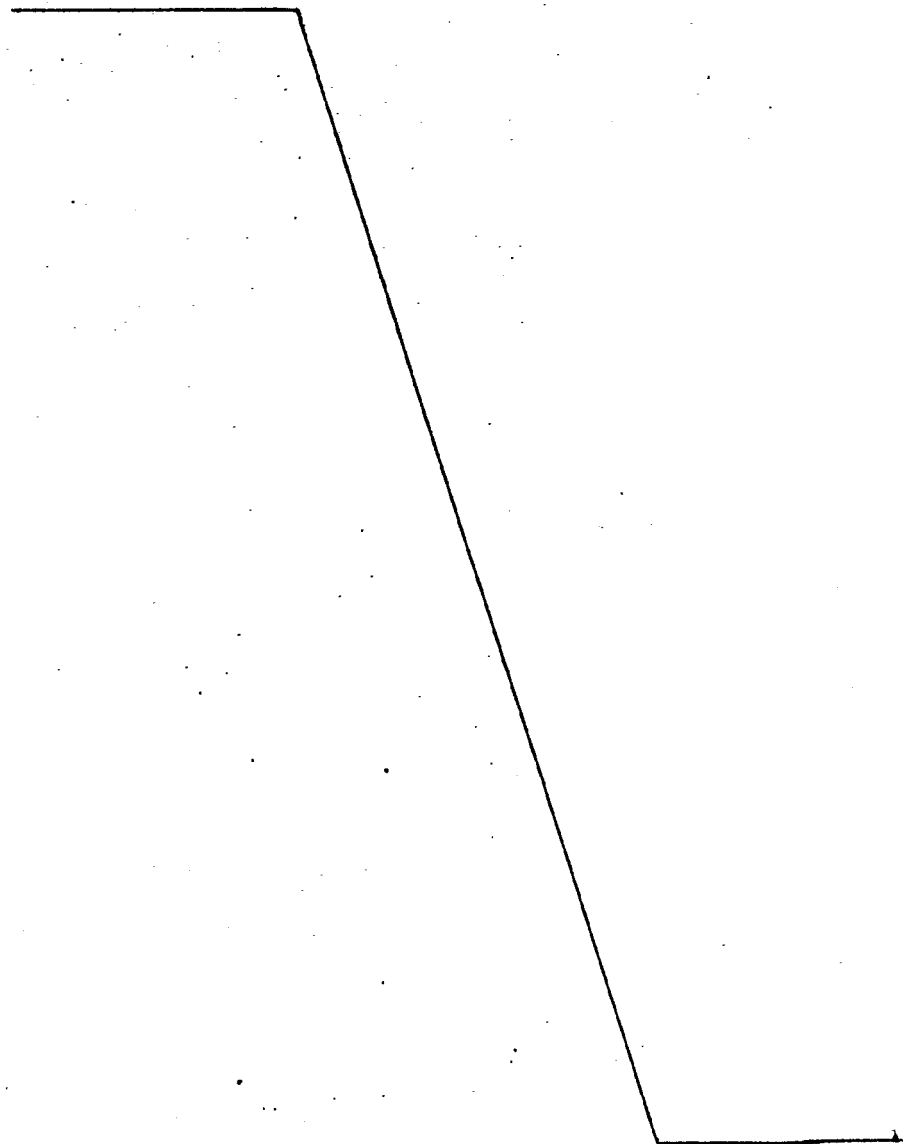
10

15

20

25

30



374160

-12-

374160

-2
MAY 1969

TABLA II

Propiedades físicas de los artículos después de cocidos

Propiedades	C 1			C 2			C 3						
	1050	1080	1100	1150	1030	1060	1100	1200	1230	1050	1080	1100	1150
Temperatura de cocido, °C	24,1	21,5	17,9	11,2	30,3	27,2	22,8	13,0	12,2	18,1	13,0	10,1	4,6
Porosidad aparente, %	12,5	10,9	8,6	5,2	16,7	14,6	11,6	6,1	5,7	8,4	5,9	4,5	2,1
Absorción de agua, %	1,86	1,91	2,00	2,05	1,81	1,84	1,92	2,11	2,13	1,92	2,03	2,12	2,20
Densidad aparente, g/in ³	0,1135	0,1166	0,1220	0,1251	0,1104	0,1123	0,1172	0,1288	0,1300	0,1172	0,1239	0,1294	0,1342
Cocido en seco - contracción de volumen, %	18,2	18,8	21,7	26,0	14,6	16,8	27,4	33,5	34,8	15,1	17,9	24,6	32,8
Cocido en seco - contracción lineal, %	6,5	6,8	7,8	9,5	5,1	5,9	10,1	12,6	13,3	5,3	6,4	9,0	12,4
Deformación, °	12	13	12	14	11	11	12	11,5	13	12	11	12,5	12,5
Módulo de ruptura, libras/in ² (kg/cm ²)	5640 (396)	6090 (428)	7080 (497)	7720 (542)	3980 (279)	5290 (372)	6000 (422)	8410 (591)	8120 (570)	6140 (432)	5800 (408)	8330 (585)	9500 (668)

1

5

10

15

20

25

30

TABLA II

Propiedades físicas de los artículos después

Propiedades	C 1				C 2		
Temperatura de cocido, °C	1050	1080	1100	1150	1030	1060	1100
Porosidad aparente, %	24,1	21,5	17,9	11,2	30,3	27,2	22,6
Absorción de agua, %	12,5	10,9	8,6	5,2	16,7	14,6	11,0
Densidad aparente, g/in ³ g/cm ³	1,86 0,1135	1,91 0,1166	2,00 0,1220	2,05 0,1251	1,81 0,1104	1,84 0,1123	1,90 0,1150
Cocido en seco - contrac- ción de volumen, %	18,2	18,8	21,7	26,0	14,6	16,8	27,0
Cocido en seco - contrac- ción lineal, %	6,5	6,8	7,8	9,5	5,1	5,9	10,0
Deformación, °	12	13	12	14	11	11	12
Módulo de ruptura, libras/in ² (kg/cm ²)	5640 (396)	6090 (428)	7080 (497)	7720 (542)	3980 (279)	5290 (372)	6000 (422)

0

-12 -

374160



- 2 D.C. 1969

TABLA IIs de los artículos después de cocidos

C 2						C 3			
1150	1030	1060	1100	1200	1230	1050	1080	1100	1150
11,2	30,3	27,2	22,8	13,0	12,2	18,1	13,0	10,1	4,6
5,2	16,7	14,6	11,6	6,1	5,7	8,4	5,9	4,5	2,1
2,05	1,81	1,84	1,92	2,11	2,13	1,92	2,03	2,12	2,20
0,1251	0,1104	0,1123	0,1172	0,1288	0,1300	0,1172	0,1239	0,1294	0,1342
26,0	14,6	16,8	27,4	33,5	34,8	15,1	17,9	24,6	32,8
9,5	5,1	5,9	10,1	12,6	13,3	5,3	6,4	9,0	12,4
14	11	11	12	11,5	13	12	11	12,5	12,5
7720 (542)	3980 (279)	5290 (372)	6000 (422)	8410 (591)	8120 (570)	6140 (432)	5800 (408)	8330 (585)	9500 (668)

374160

374160



TABLA II (continuación)

Propiedades	C 4					C 5				
	1030	1060	1100	1200	1230	1030	1060	1080	1150	1200
Temperatura de cocido, °C	29,8	26,5	18,8	13,2	11,5	29,4	26,2	23,2	12,4	5,3
Porosidad aparente, %	16,5	14,1	9,1	6,2	5,3	16,0	13,7	11,7	5,6	2,3
Absorción de agua, %	1,64	1,71	1,85	1,94	1,93	1,82	1,90	1,99	2,20	2,29
Densidad aparente, $\frac{g}{in^3}$	0,1001	0,1043	0,1129	0,1184	0,1178	0,1110	0,1159	0,1214	0,1342	0,1397
Cocido en seco - contracción de volumen, %	11,3	15,8	24,6	31,3	29,5	3,9	8,2	11,8	20,2	24,0
Cocido en seco - contracción lineal, %	3,9	5,6	9,0	11,8	11,0	1,3	2,8	4,1	7,2	8,7
Deformación, °	10	10	10	14	12,5	±	4	4	8	14
Módulo de ruptura, $\frac{libras}{in^2}$ ($\frac{kg}{cm^2}$)	3800 (267)	5120 (360)	7610 (535)	8710 (613)	8630 (607)	2560 (180)	3700 (260)	4750 (333)	7980 (561)	8830 (620)

1

5

10

15

20

25

30

TABLA II (continuaci

	Propiedades	C 4				
1						
5	Temperatura de cocido, °C	1030	1060	1100	1200	12
	Porosidad aparente, %	29,8	26,5	18,8	13,2	11
	Absorción de agua, %	16,5	14,1	9,1	6,2	5
	Densidad aparente, $\frac{g}{in^3}$ $\frac{g}{cm^3}$	1,64 0,1001	1,71 0,1043	1,85 0,1129	1,94 0,1184	1, 0,
10	Cocido en seco - contracción de volumen, %	11,3	15,8	24,6	31,3	29
	Cocido en seco - contracción lineal, %	3,9	5,6	9,0	11,8	11
	Deformación, °	10	10	10	14	12
	Módulo de ruptura, libras/in ² (kg/cm ²)	3800 (267)	5120 (360)	7610 (535)	8710 (613)	86 (60)
15						
20						
25						
30						

374160



TABLA II (continuación)

C 4					C 5				
1030	1060	1100	1200	1230	1030	1060	1080	1150	1200
29,8	26,5	18,8	13,2	11,5	29,4	26,2	23,2	12,4	5,3
16,5	14,1	9,1	6,2	5,3	16,0	13,7	11,7	5,6	2,3
1,64	1,71	1,85	1,94	1,93	1,82	1,90	1,99	2,20	2,29
0,1001	0,1043	0,1129	0,1184	0,1178	0,1110	0,1159	0,1214	0,1342	0,1397
11,3	15,8	24,6	31,3	29,5	3,9	8,2	11,8	20,2	24,0
3,9	5,6	9,0	11,8	11,0	1,3	2,8	4,1	7,2	8,7
10	10	10	14	12,5	4	4	4	8	14
3800	5120	7610	8710	8630	2560	3700	4750	7980	8830
(267)	(360)	(535)	(613)	(607)	(180)	(260)	(333)	(561)	(620)

374160



1969

1

A partir de estos resultados puede observarse que el nivel inferior de fundente (3 partes para 85 partes de mezcla), al contrario que el nivel superior (5 partes para 85 partes de mezcla), produce una reducción de la densidad por debajo de la densidad alcanzada con el fundente de control; pero el nivel más bajo del nuevo fundente no proporciona un aumento tan grande de la resistencia sobre el fundente de control como lo hace el nivel superior del nuevo fundente. La temperatura de cocido óptima para un fundente del invento, para conseguir un equilibrio de propiedades deseables, es de unos 1150°C aproximadamente.

5

10

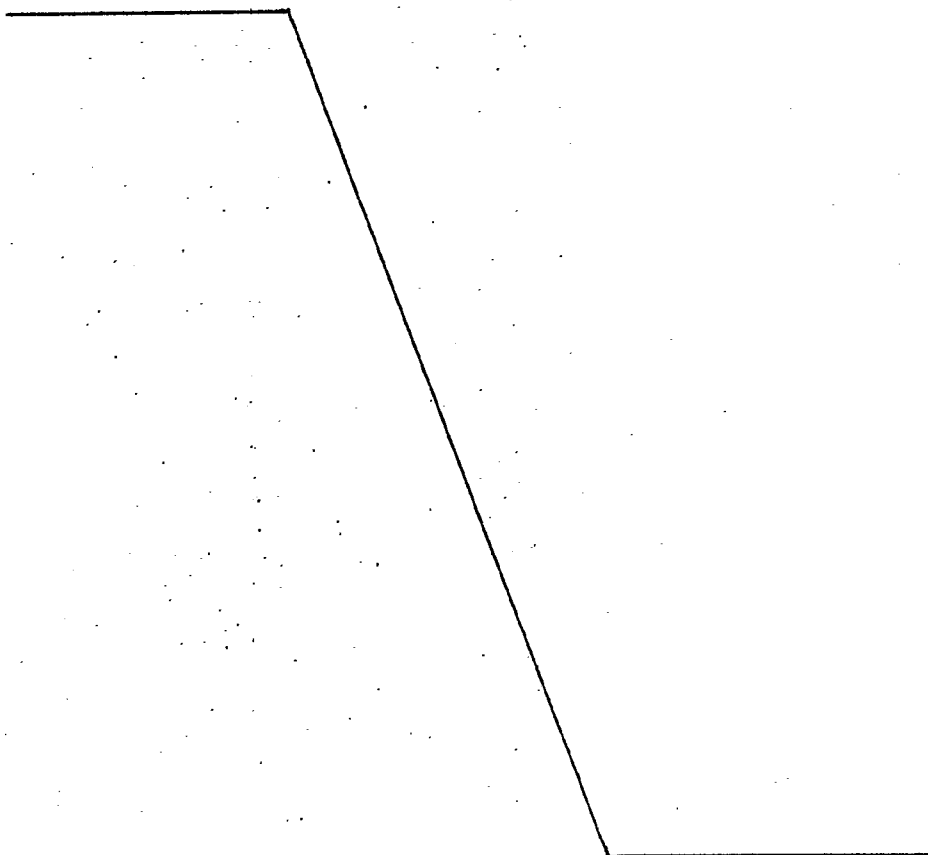
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

25

30



374160-2



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un método de formación de un fundente para una composición cerámica, caracterizado por (i) formar una mezcla de compuestos conteniendo oxígeno, sílice, boro y calcio y/o magnesio y optativamente sodio, de forma que el análisis de la mezcla, expresado en óxidos, sea el siguiente: SiO_2 - 20-60 %; B_2O_3 - 30-60 %; CaO y/o MgO - 5-30 %; y Na_2O - 0-15 %, (ii) calentar la mezcla hasta que se forma una masa fundida homogénea y después enfriar la masa fundida y (iii) moler la masa fundida enfriada.

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se forma a partir de hidróxido, óxido o borato cálcico o magnésico, sílice y un borato sódico.

3. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque se incluye en la mezcla sílice precipitada de un sol de sílice.

4. Un método según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque también se incluye en la mezcla ácido bórico.

5. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla se calienta a una temperatura de 1000°C como mínimo para formar la masa fundida.

6. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque su análisis, expresado en óxidos, es el siguiente: SiO_2 - 25-35 %; B_2O_3 - 40-45 %; CaO o MgO - 10-20%; y Na_2O - 5-11 %.

37416-2 DIC.



1

7. Un método según la Reivindicación 6, caracterizado porque el contenido en sílice es del 33 %.

5

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE FORMACION DE UN FUNDENTE PARA UNA COMPOSICION CERAMICA".

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

Madrid, 2 de Diciembre de 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30