

383602

383602



SECRETARIA
NO. 290
CLAS. 603
SUBCLAS. C

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

a favor de CERAMICA S. AGOSTINO S.^aA., entidad italiana, domiciliada en S. Agostino (Ferrara, Italia), Via Statale, 255 por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN ESMALTE VITRIFICABLE DE ELEVADA RESISTENCIA A LA ABRASIÓN".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un esmalte vitrificable que tiene una elevada resistencia a la abrasión y es particularmente adecuado para vitrificar productos de cerámica y para el revestimiento de metales, de alto punto de fusión, con miras a obtener resistencia al desgaste, y sobre todo para vitrificar baldosas de cerámica para la formación de suelos.

Entre los numerosos productos que han de tener una elevada resistencia a la abrasión, los elementos de piso y más particularmente los elementos cerámicos, tales como bal-

383602



5. dosas que tienen una decoración consistente en una capa más bien delgada, merecen una consideración especial. De hecho, si la decoración, o sea el vitrificado que define el aspecto de la baldosa y por tanto del suelo, es insuficientemente duro y resistente a la abrasión, se producen notables variaciones de aspecto entre las varias porciones del suelo, en relación con el diferente desgaste sufrido, incluso al cabo de un corto periodo.

10. De acuerdo con ello, la rápida degradación del aspecto del suelo no puede ser corregida de ninguna manera. La escasa resistencia a la abrasión, o sea la variación de aspecto entre las varias porciones de un suelo, es, actualmente, uno de los elementos más limitadores de una más amplia difusión de los pisos consistentes en materiales cerámicos vitrificados, los cuales, por lo demás, tienen características muy convenientes.

20. El objeto principal de la presente invención es el de proveer un esmalte vitrificable, particularmente adecuado para revestir productos cerámicos, tales como baldosas, que tiene una dureza notable y una resistencia a la abrasión muy elevada y que ha de ser considerado, en muchos aspectos, por ejemplo en cuanto a la disposición del bizcochado y cocido, exactamente como un esmalte normal.

25. De acuerdo con la invención se proporciona un esmalte brillante o vítreo; consistente en una base vitrificable que incluye preferiblemente pigmentos y es capaz de aglomerar partículas o gránulos de material de elevada dureza, con un mayor punto de fusión o transformación de la base vi-

333602



trificada.

Ventajosamente, dicho esmalte brillante o vitreo tiene dos clases de gránulos o partículas redondeadas de tamaños correspondientes, cuya relación de diámetros, suponiendo esféricas las partículas, es de aproximadamente 1:5,5.

Es ventajoso que las partículas de dos tamaños diferentes sean previstas en el esmalte de acuerdo con la invención en un porcentaje volumétrico de 89 y 11% respectivamente.

Además, las citadas partículas tienen un promedio de diámetros de aproximadamente 74 y 14 micras respectivamente, correspondientes a los tipos F 220 y F 600 del sistema de medidas FEPA (Federación Europea de Productos Abrasivos). Las citadas partículas, consistentes en un material casi inerte, incluyen ventajosamente sesquióxido de aluminio anhidro y cristalizado (corundum) Al_2O_3 .

Otras características de la invención aparecerán mejor de la siguiente descripción detallada, indicativa y no limitativa.

Durante las investigaciones y ensayos se ha encontrado que es necesario desarrollar métodos de ensayo de las varias muestras de esmalte vitrificado obtenido, en cuanto a tener índices relativos a la resistencia a la abrasión mayores y más significativos que los obtenidos de acuerdo con los ensayos según la norma italiana UNI 4543 y las normas DIN alemanas análogas.

En el ensayo de resistencia a la abrasión de productos cerámicos de acuerdo con la norma UNI 4543 mencionada antes, se dispone que 7 kg de arena de corundum de granulome-

4
383602



- tría 24, caiga durante 3 minutos y 30 segundos, desde una altura de 185 cm, sobre una muestra colocada formando un ángulo de 45° , mientras que de acuerdo con la norma DIN correspondiente, tal como se ha especificado antes, se hace caer
5. 10 kg. de la misma arena en 5 minutos y desde una altura de 100 cm. De acuerdo con los ensayos anteriores, un material cerámico ha de ser considerado como normal cuando la pérdida de peso de la muestra se encuentra entre 0,10 y 0,30 g.

- No obstante, los valores obtenibles con tales ensayos UNI y DIN no son completamente satisfactorios, y, por tanto, se ha desarrollado el método siguiente: Muestra de ensayo dispuesta con un ángulo de 45° ; 10 kg de arena de corundum de granulometría 24; altura de caída: 185 cm; tiempo de caída 5 minutos.
- 10.

- De acuerdo con el ensayo anterior se obtiene índices de resistencia a la abrasión más significativos, y se ha llevado a cabo una serie de ensayos sobre baldosas cerámicas convencionales, obteniéndose un valor promedio de 0,26 g de desgaste. Una serie similar de ensayos es llevada a cabo entonces sobre baldosas del tipo en que se ha añadido partículas de corundum al esmalte vitrificable sin tener en cuenta la clase y dimensiones de las mismas, mientras que el mismo había sido aplicado de acuerdo con el método húmedo. Los índices de resistencia a la abrasión obtenidos con baldosas vitrificadas con esmalte que incluye partículas de corundum,
- 15.
- 20.
- 25.
- son notablemente mayores que los correspondientes a las baldosas convencionales. Esto demuestra que la adición del corundum, que no se ha disuelto en la base o respaldo vitri-

383602



5. ficado durante la cochura, mejora la resistencia a la abrasión. No obstante, las baldosas hechas por simple mezclado de las partículas de corundum con la base vitrificable molida, frecuentemente presentan irregularidades entre una y otra porción, y presentan un acabado insatisfactorio.

10. La baja regularidad y distribución de las partículas de corundum y el indeseable aspecto superficial son debidos al hecho de que las citadas partículas no pueden mezclarse con las de la base o respaldo vitrificable, teniendo ambas la tendencia a precipitarse con diferente velocidad, de la suspensión acuosa que es la forma de aplicación convencional del esmalte a las baldosas. Se ha realizado numerosos ensayos para mejorar las características del producto, en particular una regular distribución de los componentes en todo el esmalte de las baldosas.

15. Uno de los métodos más satisfactorios para la obtención de tales perfeccionamientos comprende la preparación de una suspensión acuosa del respaldo o base vitrificable molido y posiblemente la adición de pigmentos normales, y la preparación de una segunda suspensión acuosa de las partículas de corundum después de haber añadido el agua con una pequeña cantidad de sílex, o sea dióxido de sílice, en estado impalpable, mezclando luego las dos suspensiones, de forma que resulta posible aplicar las mismas sobre el material que se trata de vitrificar, utilizando los métodos convencionales, tales como un sistema de ducha.

20. Al proceder como se ha indicado anteriormente se obtiene muy buenos resultados en cuanto a una regular distri-

383602



bución del corundum añadido al respaldo vitrificable, pero, al otro lado, los perfeccionamientos en el acabado del material elaborado, son pobres.

5. Entonces se prepararon varias composiciones porcentuales incluyendo los dos componentes principales del esmalte, o sea respaldo vitrificable y corundum, y se utilizó este último material con diferentes granulometrías, a fin de eliminar el inconveniente debido al pobre acabado de la superficie de los productos. Con los experimentos se ha encontrado que, mientras el aspecto de la superficie es independiente del porcentaje de corundum en el esmalte, la dureza y la resistencia a la abrasión dependen, dentro de ciertos límites, de tal porcentaje casi sin ser dependientes de la granulometría del corundum, mientras que el acabado de la superficie depende de dicha granulometría.
- 10.
- 15.

20. A fin de obtener una superficie aceptable en el producto terminado ha sido necesario que las partículas de corundum tengan un tamaño relativamente pequeño. Se ha obtenido buenos resultados cuando se ha utilizado partículas con un diámetro promedio de 74 micras.

25. Suponiendo que las partículas añadidas a la base vitrificable sean bolas esféricas, a fin de aumentar el porcentaje del corundum, y por tanto, dentro de ciertos límites, la resistencia a la abrasión, se decidió añadir una cantidad adicional de partículas de corundum más finas, y más precisamente partículas con un diámetro de aproximadamente $0,2 d$, siendo d el diámetro promedio de las partículas mayores mencionadas antes.

383602



Los mejores resultados son obtenidos con un esmalte que comprende aproximadamente 64 partes de base vitrificable del tipo adecuado para cocer a 1000-1050°C, incluyendo 2 partes de sílex, 23 partes de corundum tamaño F 220 de la escalera FEPA y 13 partes de corundum tamaño F 600.

La base vitrificable puede ser indistintamente ácida o básica y se puede utilizar, por consiguiente, los pigmentos normales.

Con el esmalte de la anterior composición, aplicado en dos capas superpuestas y cocido en un horno a 1020°C, se obtiene baldosas con superficie vitrificada lisa y que presentan un índice de desgaste de aproximadamente 0,03 g.

Los resultados obtenidos según el experimento anterior también son confirmados por otro ensayo, como sigue.

Se pone una baldosa bajo la acción de un disco abrasivo (granulometría 120, diámetro 180 mm, carga de presión consistente en un peso de 10 kg, velocidad 50 rpm). Mientras que la baldosa convencional pierde un promedio de 1,68 g, las baldosas de acuerdo con la invención sólo pierden 0,006 g durante 10 minutos.

Es de notar que la sílice ha de ser considerada como una porción de la base vitrificable, aunque sea añadida al esmalte en suspensiones junto con el corundum.

A menos que se indique de otra manera, los porcentajes facilitados en los siguientes ejemplos son porcentuales con respecto del peso total de la composición de esmalte final.

E J E M P L O 1.



5. Se prepara una base vitrificable que comprende 51,8% de frita (composición que contiene 12,50% de arena silícica, 62% de feldespato de base sodio, 16,25% de biborax, 9,25% de ácido bórico (siendo los porcentajes en peso respecto al peso total de frita), 4% de alúmina (sesquióxidos de aluminio), 1% de carbonato cálcico, 1,1% de caolín, 1,8% de bentonita, 2% de dolomita, 1,3% de óxidos de titanio, sumando un total del 63% en peso de la base vitrificable.

10. En esta composición de base vitrificable se añade 2,5% de sílex (con el término "sílex" se entiende un polvo de sílice con gránulos menores que 25 micras), y con ello se prepara una primera suspensión acuosa. Luego se prepara 20% de corundum del tipo F 240 y 14,5% de corundum del tipo F 600, y se hace una segunda suspensión acuosa con la mezcla de ambos.

15. Las dos suspensiones acuosas son mezcladas entonces y la suspensión de esmalte acuoso resultante es hecha gotear sobre el bizcocho de la baldosa por medio de una ducha. La ducha tiene la forma de un recipiente con una rendija en el fondo y en el que la longitud de la rendija corresponde al

20. ancho del bizcocho de baldosa. A través de la rendija pasa un velo o película de suspensión de esmalte que se deposita sobre el bizcocho de baldosa que se hace avanzar debajo de ella. Para obtener una baldosa de calidad superior se prevé una segunda ducha del tipo descrito, la cual deposita una

25. segunda película de suspensión de esmalte sobre el bizcocho. El bizcocho tratado de esta manera es pasado entonces a un horno, donde es cocido a 1020°C. La baldosa obtenida de esta manera tiene una excelente resistencia al desgaste.

383602



E J E M P L O 2.

Se lleva a cabo las mismas operaciones que en ejemplo 1, a excepción de que se utiliza una base vitrificable de la siguiente composición: 11% de fritas (que contiene 33% de minio (óxido de plomo), 40% de nefelina siena y 27% de sílice, siendo los porcentajes porcentuales con respecto del peso total de fritas), 10% de alúmina (sesquióxido de aluminio), 2% de caolín, 2% de bentonita, 7% de dolomita, 3% de óxido de titanio, 6% de wolastonita, 3% de carbonato cálcico, 8% de silicato de circonio y 9% de feldespato, que llevan a un total de 61% de base vitrificable. A esta base se le añade 22,6% de corundum del tipo F 240, 8,5% de corundum del tipo F 280, 5,5% de corundum del tipo F 600 y 2,4% de sílex del tipo descrito en el ejemplo 1, preparándose una suspensión de esmalte acuoso con todo ello. La relación agua - composición de esmalte es la convencional en el ramo. La resistencia a la abrasión de las baldosas obtenidas se encuentran dentro de la gama descrita anteriormente.

En los experimentos llevados a cabo se ha encontrado que la introducción del sílex en la suspensión de esmalte tiene un papel importante, ya que impide la precipitación del corundum. Se ha encontrado que los mejores resultados son obtenidos cuando la cantidad de sílex es de 2 a 5%.

533602



1970

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1. Procedimiento para la obtención de un esmalte vitrificable de elevada resistencia a la abrasión, caracterizado esencialmente por el hecho de preparar una primera suspensión acuosa de composición de base o respaldo molida, con adición eventual de pigmentos normales, y una segunda suspensión acuosa de partículas o gránulos de un material de elevada dureza con un punto de fusión o transformación superior al punto de fusión de la base vitrificable, combinando luego las dos suspensiones para la aplicación de la composición de esmalte obtenida sobre la superficie de los materiales a vitrificar.

2. Procedimiento para la obtención de un esmalte vitrificable de elevada resistencia a la abrasión, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las partículas son de formas redondeadas y responden a por lo menos dos granulometrías, siendo la relación de diámetros media entre ambos tamaños de aproximadamente 1:5,5, y estando presentes en proporciones de aproximadamente 11 y 89% en volumen, respectivamente.

3. Procedimiento para la obtención de un esmalte vitrificable de elevada resistencia a la abrasión, según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que las partículas tienen diámetros promedio de aproximadamente 74 y

25.

383602



14 micras, correspondiendo respectivamente a los tipos F 220 y F 600 del sistema de medidas FEPA (Federación Europea de Productos Abrasivos).

4. Procedimiento para la obtención de un esmalte vitrificable de elevada resistencia a la abrasión, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de combinar suspensiones acuosas que comprenden respectivamente unas 64 partes de base vitrificable del tipo de cochura a 1000°C, y unas 23 partes de partículas de corundum, de granulometría FEPA F 220 con aproximadamente 13 partes de partículas de corundum de granulometría FEPA F 600.

5. Procedimiento para la obtención de un esmalte vitrificable de elevada resistencia a la abrasión, según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de combinar asimismo con la suspensión acuosa de corundum, polvo impalpable de sílex como agente mantenedor de dicha suspensión, en la proporción de 2 partes en la composición vitrificable total que contiene 64 partes de base vitrificable.

6. Procedimiento para la obtención de un esmalte vitrificable de elevada resistencia a la abrasión.

La presente memoria consta de once hojas foliadas escritas por una sola cara.

Barcelona, 1 de septiembre de 1970.

CERAMICA S. AGOSTINO S.P.A.

p.a.

L. PONTI
S.P.