

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 04B
SUBCLASE



B28B

388473

PATENTE DE INVENCION

Ref: BR 2-Glidden.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para esmaltar cuerpos cerámicos.

=====

Solicitante: SCM CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
299 Park Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

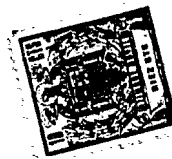
=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones para el esmaltado con alto brillo y reducida dilatación de artículos cerámicos, con un procedimiento para esmaltar cuerpos y sustratos cerámicos con dichas composiciones, y cuerpos

5.

388473

- 2 -



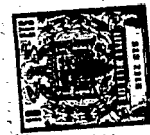
de cerámica revestidos así obtenidos.

- Las composiciones para el esmaltado con alto brillo de artículos cerámicos, disponibles hasta el presente, no tienen los coeficientes de expansión térmica extremadamente bajos, que con posibles mediante el empleo de esta invención. Una ventaja particular de esta invención consiste en que es especialmente adaptable a la práctica convencional del esmaltado, tal como la práctica americana de esmaltado a "dos fuegos", así como a otras técnicas. La invención es también particularmente ventajosa para fabricar esmaltes de expansión térmica ajustable y muy baja para artículos de cerámica fina resistentes al choque térmico y/o choque mecánico, por ejemplo, artículos para transportar comida, artículos de cocina, losetas cerámicas, losetas acústicas de tipo mineral, artículos sanitarios, artículos de arte, y porcelana eléctrica y técnica.
5. que con posibles mediante el empleo de esta invención. Una ventaja particular de esta invención consiste en que es especialmente adaptable a la práctica convencional del esmaltado, tal como la práctica americana de esmaltado a "dos fuegos", así como a otras técnicas. La invención es también particularmente ventajosa para fabricar esmaltes de expansión térmica ajustable y muy baja para artículos de cerámica fina resistentes al choque térmico y/o choque mecánico, por ejemplo, artículos para transportar comida, artículos de cocina, losetas cerámicas, losetas acústicas de tipo mineral, artículos sanitarios, artículos de arte, y porcelana eléctrica y técnica.
10. larmente ventajosa para fabricar esmaltes de expansión térmica ajustable y muy baja para artículos de cerámica fina resistentes al choque térmico y/o choque mecánico, por ejemplo, artículos para transportar comida, artículos de cocina, losetas cerámicas, losetas acústicas de tipo mineral, artículos sanitarios, artículos de arte, y porcelana eléctrica y técnica.
15. artículos de arte, y porcelana eléctrica y técnica.

- En un aspecto de la invención, se proporciona una composición para el esmaltado con alto brillo de artículos cerámicos de reducida expansión que comprende 100 partes de material vitrificable particulado, del cual por lo menos una fracción sustancial se encuentra inicialmente en estado vítreo, siendo parcialmente desvitrificable y cristalizable dicho material vitrificable, después de la fusión a un estado vítreo fluido, en un revestimiento vítreo, continuo, prácticamente estable dimensionalmente, en el cual se encuentran dispersados unos cristales que poseen un coeficiente de expansión térmica medio inferior a $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 0 - 15 partes de arcilla cerámica (diferente a una arcilla de montmorillonita); 0 - 5 partes de una montmorillonita, (tal como bentonita) como auxiliar de la suspensión; 0 - 20 partes de colorante o tinte cerámico; 0 - 20 partes de opacificador cerámico, tal como circonio, titanio,
20. En un aspecto de la invención, se proporciona una composición para el esmaltado con alto brillo de artículos cerámicos de reducida expansión que comprende 100 partes de material vitrificable particulado, del cual por lo menos una fracción sustancial se encuentra inicialmente en estado vítreo, siendo parcialmente desvitrificable y cristalizable dicho material vitrificable, después de la fusión a un estado vítreo fluido, en un revestimiento vítreo, continuo, prácticamente estable dimensionalmente, en el cual se encuentran dispersados unos cristales que poseen un coeficiente de expansión térmica medio inferior a $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 0 - 15 partes de arcilla cerámica (diferente a una arcilla de montmorillonita); 0 - 5 partes de una montmorillonita, (tal como bentonita) como auxiliar de la suspensión; 0 - 20 partes de colorante o tinte cerámico; 0 - 20 partes de opacificador cerámico, tal como circonio, titanio,
25. cristales que poseen un coeficiente de expansión térmica medio inferior a $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 0 - 15 partes de arcilla cerámica (diferente a una arcilla de montmorillonita); 0 - 5 partes de una montmorillonita, (tal como bentonita) como auxiliar de la suspensión; 0 - 20 partes de colorante o tinte cerámico; 0 - 20 partes de opacificador cerámico, tal como circonio, titanio,
30. 20 partes de opacificador cerámico, tal como circonio, titanio,



5. óxido de estaño u óxido de cerio; 0,04 partes de electrolito para la suspensión, dispersión, peptización y/o espesado, tales como cloruro cálcico, silicato sódico, tetrapirofosfato sódico, metilcelulosa y carboximetilcelulosa sódica; y 0 - 90 partes de agua.
10. Las concentraciones típicas de agua en un baño de esmalte resultante deberán estar comprendidas entre 15 y 90 partes aproximadamente por 100 partes del material vitrificable particulado, por ejemplo, 20 - 40 partes para una aplicación por inmersión de la composición de esmaltado; 70 - 90 partes para una aplicación de revestimiento con rodillo; y 60 - 80 partes para una aplicación por pulverización. Otras formas de aplicación pueden incluir el esmaltado libre de agua del cuerpo o sustrato cerámico o la aplicación con brocha o cuchilla de dicho baño de esmalte.
15. El material vitrificable, particulado, útil para su parcial desvitrificación o cristalización a esmaltes de alto brillo y de baja expansión que tiene una fase vítrea continua, deberá encontrarse inicialmente por lo menos parcialmente en el estado vítreo. Convenientemente, como mínimo los constituyentes solubles en agua, tales como carbonatos, borax, ácido bórico, fluoruro sódico o fluoruro potásico, deberán estar combinados como materia vítrea con el fin de resistir la disolución con agua. Es especialmente conveniente el
20. no poseer más del 1 % en peso del material vitrificable, particulado, extractable en agua a temperatura ambiente cuando se suspenden 100 g del material en 1.000 ml de agua. Convenientemente, el material vitrificable particulado se encuentra como mínimo en un 10 - 15 % en peso en el estado vítreo
25. e incluso más para conseguir la mejor interacción de todos los
- 30.



- componentes en el fogueo ulterior y esmaltado resultante. Por ejemplo, el material vitrificable particulado puede ser petalita mezclada con otros materiales que se encuentran por completo en el estado vítreo como una frita o una mezcla de fritas. Con preferencia, el material vitrificable particulado total de la composición, distinto al de las adiciones molidas, indicadas, consiste en una frita o una mezcla de fritas. Pueden mezclarse íntimamente con la composición, como aditivos molidos, los tintes, opacificantes, arcilla, bentonita y otros sólidos convencionales. Normalmente, se practica la molienda en húmedo de la composición, pero, si se desea, los sólidos pueden molerse en seco, añadiéndose agua ulteriormente a los sólidos premolidos para formar un baño de esmalte. Al objeto de conseguir la mejor utilidad y constitución, no más de 3 % aproximadamente, con preferencia, no más del 0,5 % aproximadamente, de las partículas, deberán retenerse en un tamiz de 44 μ (malla 325) después de la molienda de la composición para su aplicación a un cuerpo cerámico.
- Los coeficientes de expansión térmica medios particularmente bajos, de los cristales formados cuando el material vitrificable particulado es parcialmente desvitrificado o cristalizado, constituye la base de la especial utilidad de la presente composición para el esmaltado de artículos cerámicos. Estos cristales formados en la desvitrificación deberán tener una expansión térmica media inferior a $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, y en especial no superior a $2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ hasta por debajo de $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e incluso un coeficiente no medible o un coeficiente ligeramente negativo tal como -1×10^{-6} . La expansión térmica media de un cristal quiere dar a entender la expansión media en todas las direcciones cristalográficas. Estos
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. cristales se encuentran mantenidos en una matriz de revestimiento vítreo continuo para producir un esmalte prácticamente no poroso sobre el sustrato cerámico. La composición de esmaltado total, después de foguarse, deberá tener un coeficiente global de expansión térmica inferior a $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, convenientemente de 1×10^{-6} a $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, y con preferencia de 1×10^{-6} a $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Los valores de expansión térmica descritos en esta memoria en conexión con los esmaltes sobre los cuerpos, son el coeficiente de expansión térmica lineal, media, de estos materiales para la gama de temperaturas de 50 - 350°C.

10. Los esmaltes de cerámica altamente brillantes de vidrio semi-cristalino sobre cuerpos de cerámica de reducida expansión son muy difíciles de lograr. Según definición 15. contienen los esmaltes semicristalinos de reducida expansión una red de cristales de reducida expansión que están repartidos en forma dispersa en una matriz brillante. Ya es sabido que la presencia de estos cristales producen la tendencia a dar un aspecto apagado o mate, ya que los límites de 20. los cuerpos cristalinos producen una variación del índice de refracción y de esta manera perjudican la reflexión de la luz en la matriz brillante.

25. La composición y las características ópticas de la matriz vítrea son por lo tanto de máxima importancia para lograr un esmalte de alto brillo. La matriz vítrea se compone principalmente de los componentes de los fundentes que no tienen ninguna participación en la cristalización de los silicatos de litioaluminio de reducida expansión. La matriz vítrea contiene además cantidades residuales, implicadas por 30. el equilibrio, de óxido de litio sin cristalizar, óxido de

388473

- 6 -



aluminio y óxido de silicio.

Se ha comprobado ahora que ciertos componentes funden-
tes, en determinadas cantidades y proporciones críticas, pro-
ducen unos esmaltados de silicato de litioaluminio de reduci-
da expansión.

5.

La palabra brillo en esta descripción se refiere al
brillo o al brillado de superficies esmaltadas. El brillo se
puede evaluar según diferentes procedimientos de ensayo noma-
lizados. Uno de estos ensayos es el método "Test for 45 De-
gree Specular Gloss of Ceramic Materials" (ASTM Designation
C 346).

10.

Este ensayo tiene por base la proporción de la luz re-
flejada e incidente bajo un ángulo de 45° , representando los
valores de ensayo altos superficies más brillantes.

15.

Otro ensayo de esta clase es el "Image-Gloss-Test (En-
sayo de brillo de imagen) que se describe en el "Porcelain
Enamel Institute Bulletin" T 20. Este ensayo consiste en
proyectar una imagen bajo un ángulo determinado sobre la su-
perficie a comprobar. En base de la claridad de la imagen
reflejada se evalúa ésta siendo el grado de evaluación más
elevado contra mas clara sea la imagen. Estos ensayos se
aplicaron en algunos de los ejemplos mencionados a continua-
ción. Si bien los ensayos permiten apreciaciones mas bien
cualitativas que cuantitativas se puede diferenciar entre bri-
llo alto, moderado o reducido.

20.

25.

Con el fin de obtener la eficacia esmaltante, el mate-
rial desvitrificable particulado deberá fundirse en un estado
vítreo fluido de una viscosidad comparativamente baja para
fluir y esparciarse sobre el artículo, proporcionando una pe-
lícula de esmalte. El material vitrificable particulado de

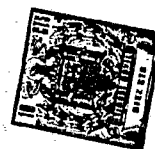
30.



5. la composición puede imaginarse como constituido básicamente por dos porciones, la porción que en la operación de esmaltado cristaliza o desvitrifica para producir los cristales necesarios de expansión extremadamente pequeña y un fundente que constituye prácticamente en resto del material en una matriz vítrea, continua, formadora de película, que resiste la desvitrificación bajo las condiciones de esmaltado.

10. Para distinguir el material vitrificable particulado útil en la formulación de la composición para el esmaltado, de la composición en conjunto, que puede incluir varias adiciones molidas, el citado material vitrificable particulado, por sí mismo, se denominará de aquí en adelante como una "preparación". En otro aspecto de esta invención, se describen preparaciones particularmente útiles que alcanzan, tras someterse al fuego, la fluencia necesaria para el esmaltado y que ulteriormente son cristalizables o desvitrificables en un revestimiento vítreo, continuo, estable dimensionalmente, en el cual se encuentran dispersados los cristales de expansión muy pequeña. El fundente (el cual puede considerarse como un diluyente) reacciona para producir un vítreo de la preparación en la operación de fogueo, siendo totalmente soluble el fundente en la masa fundida fluida.

15. Los cristales de baja expansión formados tras la cristalización o desvitrificación en las preparaciones que llevan litio de esta invención, son principalmente estructuras cristalinas de silicato de litio-aluminio y pueden ser de la estructura densa de cuarzo relleno, como se describe en la patente USA N° 3.252.811 de Beall, β -eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) y/o β -espodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) el cual tiene un coeficiente no tan bajo como el del cuarzo relleno y,



por consiguiente, no se considera de tan gran utilidad para los aspectos de la invención.

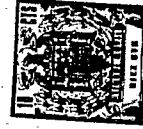
5. La composición de la preparación no cristalizada deberá ser tal que cristalice termicamente al tipo y cantidad apropiados de fases de silicatos de litio-aluminio de baja expansión, para formar un esmalte semicristalino que tiene un coeficiente de expansión térmica combinado o total inferior a $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Para asegurar la cristalización in situ de las fases cristalinas apropiadas de silicato de litio-alu-
10. minio en el esmalte, el contenido en alúmina (Al_2O_3) de la preparación no cristalizada constituye un factor muy crítico.

15. De acuerdo con la presente invención las preparaciones de esmaltado deberán contener como mínimo 17 % en peso de alúmina (Al_2O_3) para conseguir estas bajas expansiones deseadas. Cuando el contenido en alúmina es inferior al 17 % en peso, la expansión del esmalte semicristalino resultante es superior a $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Por consiguiente, es necesario un mínimo del 17 % de alúmina para obtener preparaciones que
20. sean autocristalizables termicamente in situ, para formar esmaltes vidrio-cerámicos, semicristalinos, de baja expansión, que tienen un coeficiente de expansión térmica inferior a $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. La expansión térmica de este esmalte semicristalino es una media de la expansión de la matriz vítrea no
25. cristalizada (expansión relativamente alta) y la expansión de la fase cristalina de aluminosilicato de litio (expansión relativamente baja).

30. La razón de esta criticalidad inesperada del Al_2O_3 no se comprende del todo en la actualidad, aunque se sospecha que cuando el contenido en alúmina es inferior al 17 % en pe-



- so, la fase vítrea cristalizante llega a tener un defecto en alúmina a medida que progresa la cristalización, presentándose la cristalización de las fases cristalinas de metasilicato de litio de expansión más elevada ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) y de disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$), a expensas de las fases de aluminosilicato de litio de baja expansión, Independientemente del mecanismo de cristalización probable, puede establecerse que se necesitan composiciones de las preparaciones que contienen como mínimo un 17 % en peso de Al_2O_3 para formar esmaltes que poseen unas expansiones térmicas inferiores a $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.
- La criticalidad de este contenido en alúmina mínimo del 17 % en peso de las presentes preparaciones de esmaltado, se apreciarán más completamente a la vista de la técnica anterior. La patente USA Nº 3.368.712 (sanford) describe ciertas composiciones esmaltadoras de sustratos metálicos. Estas composiciones de esmaltado producen unos esmaltes semicristalinos que tienen unos coeficientes de expansión térmica del orden de $75 - 110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, los cuales son compatibles con los sustratos metálicos de elevada expansión, tal como acero suave. Las fases cristalinas presentes se describen como silicatos de litio-titanio que tienen coeficientes de expansión térmica de $80 - 90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ aproximadamente. La presencia de estas fases cristalinas de elevada expansión se traduce en unos esmaltes semicristalinos que tienen unos coeficientes de expansión de $75 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ y superiores, los cuales son inaceptables para utilizarse como esmaltes de baja expansión. Por ejemplo, los esmaltes 7, 9 y 11 de la Tabla II de la patente de Sanford contienen 15 - 16 % de alúmina aproximadamente. Estos esmaltes no son adecuados para emplearse co



5. mo esmaltes para artículos blancos de baja expansión debido a que el esmalte 7 tiene un coeficiente de expansión de $105 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, el esmalte 9 tiene un coeficiente de expansión de $100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ y el esmalte 11 tiene un coeficiente de expansión de $130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Todos estos coeficientes de expansión están muy por encima del coeficiente de expansión de $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ proporcionado por las presentes composiciones.

10. De acuerdo con otra característica de la presente invención, no es necesario incorporar un nucleante en la preparación para inducir la nucleación o crecimiento de las fases cristalinas de baja expansión de aluminosilicato de litio durante el ulterior tratamiento térmico. Las cantidades y proporciones de Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 en la preparación, se especifican de tal modo que las fases apropiadas de baja expansión se autonucleen o auto-cristalicen bajo la influencia de la energía suministrada por el tratamiento térmico particular.

20. Esto constituye una importante ventaja en el esmaltado de artículos de cerámica fina, debido a que los nucleantes perjudican con frecuencia el color y apariencia del producto esmaltado terminado. Por ejemplo, la titanía (TiO_2) es un nucleante generalmente utilizado en esmaltes cristalizables. Desafortunadamente la presencia de este nucleante de titanía tiende a causar una decoloración blanco sucio, marrón amarillento en el esmalte fogueado. La decoloración amarillenta es indeseable y comercialmente inaceptable para la mayoría de las aplicaciones en artículos de cerámica fina. En adición, los esmaltes nucleados con titanía tienen con frecuencia un brillo muy bajo y poseen una apariencia oscura o mate.

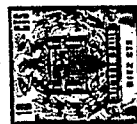
25. Los esmaltes de la presente invención que se obtienen

30.



sin la adición de agentes nucleantes son claros, blancos y brillantes.

5. Los esmaltes de aluminosilicato de litio, de baja expansión, que contienen nucleantes de titanía, han sido estudiados con anterioridad. Por ejemplo, véase el artículo "Studies on the Glazes of Lithia Ceramics" de Maki y Tashiro, publicado en el Journal of the Ceramic Association of Japan, volumen 74, nº 3, páginas 89 - 93, 1966, en el que se describe una composición de esmaltado que contiene 50,4 % SiO_2 ,
10. 29,2 % Al_2O_3 , 5,9 % Li_2O , 1,7 % ZrO_2 , 2,6 % P_2O_5 , 2,6 % TiO_2 , 1,0 % Na_2O , 1 % K_2O , 2,8 % B_2O_3 y 2,8 % PbO . A pesar de que esta composición forma realmente un esmalte de baja expansión, el esmalte se encuentra sin brillo o mate y tiene una decoloración amarillo-parda que no es particularmente conveniente para las aplicaciones en artículos de cerámica fina
15. en los que son necesarias unas superficies lustrosas brillantes blancas. Cuando esta composición de esmaltado se prepara y se aplica a un cuerpo de petalita como se describe en el artículo, los nucleantes de titanía forman inmediatamente una ligera decoloración amarilla. Esta decoloración amarilla se convierte en amarillo-parduzca bajo el tratamiento térmico especificado. Aparentemente, el mecanismo de nucleación y cristalización descrito en este artículo japonés es similar al mecanismo descrito por Stookey en la patente USA
20. Nº 2.920.971, en el que el esmalte se aplica a una temperatura elevada (1.300°C aproximadamente) y se rebaja la temperatura a 600°C aproximadamente para permitir que la titanía nucleee el núcleo cristalino submicroscópico, elevándose a continuación la temperatura a $750 - 1.000^\circ\text{C}$ aproximadamente,
25. al objeto de promover el crecimiento cristalino para formar
- 30.



5. el esmalte cerámico semicristalino. La presente composición y procedimiento para su aplicación, eliminan la necesidad de utilizar agentes nucleares, tal como titanio, y elimina también la necesidad del tratamiento térmico de nucleación. Por consiguiente, con la presente invención se pueden obtener realmente esmaltes para artículos de cerámica fina, brillantes, blancos, (no amarillentos), luminosos.

10. Las fases cristalinas expuestas anteriormente se identifican por análisis de difracción con rayos X y, por consiguiente, la designación de las fases cristalinas como "cuarzo relleno" y " β -euriptita" y " β -espodumeno" incluye a las fases cristalinas de baja expansión de aluminosilicato de litio que son identificadas como cuarzo relleno, β -euriptita o β -espodumeno, por difracción con rayos X.

15. Por consiguiente, las preparaciones de la invención, que producen los correspondientes esmaltes de alto brillo con baja expansión, conteniendo los cristales de baja expansión antes mencionados, pueden ser descritas como mezclas en forma de partículas para la obtención de una composición específica con los ingredientes mencionados a continuación:

20.

<u>Ingrediente</u>	<u>%</u>
Li_2O	0 - 23
MgO	0 - 17, 0,74 partes de MgO reemplazan a 1 parte de Li_2O cuando se emplea MgO , siendo la suma subtotal de Li_2O y MgO de al menos 3 %
Al_2O_3	17 - 50
SiO_2	36 - 82, siendo la suma subtotal de Li_2O , MgO , Al_2O_3 , y SiO_2 de 70 - 95 %
ZrO_2	0 - 5
Fundente	5 - 30

25.

30.



5. en donde dicho fundente se elige del grupo consistente en B_2O_3 , K_2O , F, PbO , Na_2O , CaO , SrO , AnO , BaO hasta un 5 %, o una mezcla de los mismos y en donde la suma subtotal del ZrO_2 más dicho fundente es de 5 - 30 % y la suma de las cantidades de fundente junto con MgO se compone como mínimo de un 65 % de K_2O , B_2O_3 y mezclas de los mismos.

10. La sosa y los óxidos de los metales arriba mencionados del segundo grupo repercuten desfavorablemente sobre el brillo; su cantidad total no deberá por lo tanto sobrepasar más de un 35 % de la cantidad del fundente junto con MgO .

Convenientemente, para la mayor parte de las operaciones prácticas, y para obtener la expansión térmica más pequeña del esmalte resultante, es ventajoso limitar los ingredientes, de arriba como sigue:

15.	<u>Ingrediente</u>	<u>%</u>
	Li_2O	4 - 23
	MgO	0 - 6, 0,74 partes de MgO reemplazan a 1 parte de Li_2O cuando MgO es empleado
20.	Al_2O_3	17 - 40
	SiO_2	36 - 80, siendo la suma subtotal de Li_2O , MgO , Al_2O_3 y SiO_2 de 80 - 95 %
	ZrO_2	0 - 5
	Fundente	5 - 29

25. en donde la suma subtotal del ZrO_2 mas dicho fundente es 5 - 20 %.

30. Con preferencia, para obtener los esmaltes de alto brillo de baja expansión más prácticos útiles en una amplia variedad de operaciones y para satisfacer los muchos requerimientos operacionales de la industria cerámica para la fabri-



cación de artículos de cocina y artículos destinados a llevar comidas, se restringe adicionalmente como sigue:

	<u>Ingrediente</u>	<u>%</u>
	Li ₂ O	7 - 16
5.	MgO	0 - 2½, 0,74 partes de MgO reemplazan a 1 parte de Li ₂ O cuando se emplea MgO
	Al ₂ O ₃	17 - 33
	SiO ₂	48 - 63, siendo la suma subtotal de Li ₂ O, MgO, Al ₂ O ₃ , y SiO ₂ de 88 - 95 %
10.	ZrO ₂	0 - 3
	Fundente	5 - 12

en donde la suma subtotal del ZrO₂, mas fundente es 5 - 12 %.

Podrá observarse en los juegos de composiciones anteriores que la zirconia puede añadirse en las proporciones especificadas como un promotor o "catalizador" de la velocidad de cristalización. El ZrO₂ cristaliza en el esmalte como una fase menor en forma de un cristal cúbico. En algunas preparaciones, en particular en aquellas que producen los coeficientes de expansión térmica mas pequeños, la presencia de dicha fase menor produce un avabado menos brillante mientras que en otras preparaciones, tales como aquellas que alcanzan el límite máximo de expansión térmica global en las mismas, la citada fase menor imparte alguna brillantez adicional al esmalte fogueado resultante.

En todos los casos, los ingredientes de las preparaciones anteriores son vitrificados en un grado por lo menos suficiente para que dicha preparación sea prácticamente resistente al agua, como se ha descrito anteriormente (de modo que la aplicación de las preparaciones a un sustrato no pueda implicar una deslixiviación acuosa de los materiales de inter



- acción necesarios con el desproporcionamiento resultante de la preparación). A causa de que algunas de las reacciones probables que ocurren tras el fogueo, son reacciones en estado sólido, es conveniente, para obtener una eficacia de reacción
5. más elevada, la distribución extremadamente íntima y prácticamente homogénea de los reactantes en una estrecha proximidad entre sí. Por consiguiente, es conveniente que una fracción sustancial de la preparación se encuentre en un estado vítreo y con preferencia que la preparación consista en una
10. fritada simple o una mezcla íntima de fritas, para asegurar la intimidad de los componentes de interacción así como la resistencia al agua.
- La invención, se refiere además a un procedimiento para esmaltar con alto brillo un cuerpo cerámico, que comprende las siguientes etapas:
15. (a) revestir el cuerpo, por lo menos parcialmente, con una composición de esmaltado del tipo descrito en la presente Memoria.
- (b) someter al fuego el cuerpo revestido resultante,
20. a una temperatura suficientemente elevada y durante un tiempo suficientemente largo para convertir dicha composición en un revestimiento superficial vítreo, continuo y fluido.
- (c) ajustar a continuación la temperatura a un valor
25. en el cual ocurre el crecimiento cristalino en dicho revestimiento superficial vítreo, dentro de no más de varias horas prácticamente.
- (d) enfriar entonces el artículo esmaltado resultante a una velocidad constante, manteniéndose la integración del artículo.
- 30.



5. Como una forma de realización ventajosa de este proceso, la etapa de fogueo se realiza a una temperatura practicamente no superior a 500°C aproximadamente por encima del líquido de la composición de esmaltado para suprimir un efecto irregular, generalmente indeseable conocido como "piel de naranja" y para producir un esmalte liso sin dichas irregularidades superficiales. En la mayor parte de los casos, la temperatura de fogueo será de $100 - 300^{\circ}\text{C}$ aproximadamente o poco más o menos por encima del líquido de la composición de esmal
10. tado. Es posible que en el líquido esten presentes cristales que evitan la fluidez necesaria. La viscosidad fluida instantanea de la composición durante la etapa de fogueo deberá ser inferior al punto de reblandecimiento (según se define en el procedimiento ASTM convencional aplicado a vidrios) cuya viscosidad en el punto de reblandecimiento es de $10^{7,6}$ poises aproximadamente. Temperaturas de fogueo útil adecuadas para estos silicatos de litio-aluminio conde $975-1.200^{\circ}\text{C}$ aproximadamente.
- 15.

20. El procedimiento más práctico para ajustar la temperatura a un valor en el cual se presenta en un tiempo práctico, el crecimiento cristalino en el revestimiento vítreo fluido, es decir, en un tiempo de varios minutos a varias horas por lo menos, consiste en reducir la temperatura después de la etapa de fogueo a una temperatura por debajo del líquido del cristal de punto de fusión más elevado que se produce en
25. la matriz vítrea resultante, aunque en algunos sistemas la temperatura podría elevarse convenientemente para obtener la desvitrificación a la velocidad deseada de crecimiento cristalino. La temperatura más adecuada para inducir el crecimiento
30. cristalino, se mantiene en $650 - 850^{\circ}\text{C}$. Para cada prepara



- ción particular y adiciones molidas añadidas a la misma, debe rá comprenderse, sin embargo, que existirán temperaturas óptimas para conseguir esta desvitrificación en una velocidad práctica deseada y en un tiempo no superior prácticamente a varias horas, es decir, 20 - 30 horas, y en general en un tiempo global mucho más corto, por ejemplo, tan corto como 8 - 10 minutos, para obtener una producción rápida de artículos esmaltados.
- 5.
- La etapa final del proceso de esmaltado consiste en enfriar a una velocidad que no sea tan rápida que cause la rotura o agrietado indeseables o las manchas indeseables en el objeto esmaltado resultante o en su superficie esmaltada, en otras palabras, a una velocidad consistente con un mantenimiento de la integridad del artículo. El enfriamiento puede realizarse de una forma razonablemente rápida para los propósitos de producción, pudiéndose enfriar con aire algunos sistemas desde una temperatura tan elevada como 816°C aproximadamente hasta la temperatura ambiente, soportando simplemente la pieza de trabajo revestida sobre un soporte metálico.
- 10.
- Una velocidad práctica de enfriamiento es la de 1 a 10°C/minuto, y cuando esto es posible puede realizarse el enfriamiento también muy lentamente.
- 15.
- La presente invención se distingue de las operaciones convencionales de fabricación de esmaltes semi-cristalinos para las finalidades artísticas, debido a que los esmaltes convencionales citados contienen cristales con un coeficiente de expansión térmica medio superior a $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Dichos esmaltes no son útiles para el esmaltado de alto brillo de cuerpos de patalita elevada o cordierita u otros cuerpos de expansión térmica similarmente pequeña.
- 20.
- 25.
- 30.

388473

- 18 -

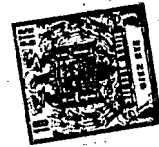


- En adición, la presente invención no se debe confundir con la preparación convencional de cuerpos vítreos desvitrificados, representados normalmente por el producto conocido como Pyroceram y procesos relacionados (el término "Pyroceram" es una marca registrada de Corning Glass Works). Normalmente en la preparación de dichas formas vítreas desvitrificadas, la formulación y la operación se dirigen de tal modo que se induzca la cristalización en el vidrio a una temperatura bastante baja de modo que se mantenga la estabilidad dimensional de la forma. En la práctica, se requiere una viscosidad mínima de 10^9 poises; con preferencia, se utiliza una viscosidad de 10^{11} poises. Por el contrario, la presente invención está dirigida hacia la obtención de una fluencia de trabajo del material fundido desvitrificable con el objeto de revestir eficazmente un cuerpo, siendo normalmente la viscosidad en este estado de diversas potencias de 10 menos que el vidrio en la operación convencional de desvitrificación del vidrio. La viscosidad fluida de una composición típica de la invención, a las temperaturas de fogeo útiles se determinó entre 10^5 y 10^6 poises utilizando el método del cilindro concéntrico (R. A. Eppler, J. Am. Cer. Soc. 49 (12): 679, diciembre de 1966).

- Como se ha indicado anteriormente, el presente material vitrificable particulado de la composición para esmaltado, deberá tener como mínimo una fracción sustancial en el estado vítreo, para obtener la interacción deseada para la presente operación, siendo el modo más práctico para conseguir el esmaltado el de calentar el revestimiento más allá del líquido de cualquier cristal presente, reduciéndose entonces la temperatura para iniciar la etapa de crecimiento cristalino. Por el contrario, el camino normal de calentamiento para fabricar



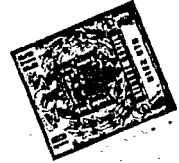
- cuerpos desvitrificados de baja expansión, por ejemplo, según se conoce por las patentes USA Nos. 3.006.775, 3.252.811, 2.920.921, 3.161.528 y 3.272.610, consiste en fabricar un cuerpo vítreo, de modo convencional, formándose el cuerpo en la configuración deseada de modo que sea extremadamente muy viscosos y dimensionalmente estable, sometiéndole a un "remojo" de nucleación a temperatura comparativamente baja para maximizar la viscosidad dentro del cuerpo, elevándose a continuación la temperatura del cuerpo a una temperatura que sea inferior al líquido de los cristales formados. La patente USA Nº 3.084.053 convierte primeramente el vidrio a una frita, aglomera la frita en la configuración deseada y a continuación la trata en una forma similar. Por razones inespliables este tratamiento térmico no es favorable para la formación de esmaltes de alto brillo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Las composiciones de esmaltado más adecuadas de acuerdo con este proceso, son aquellas que contienen material vitrificable particulado dentro del juego de composición de ingredientes arriba mencionados y que está compuesto de tal modo que se encuentre prácticamente por completo en el estado vítreo como partículas de frita.
- La etapa de revestimiento que procede a la etapa de fogueo del cuerpo cerámico revestido, puede realizarse como se ha descrito anteriormente en conexión con la composición de esmaltado, más arriba, mediante técnicas de pulverización, inmersión y otras técnicas convencionales. En el estado no fogueado, el artículo así revestido puede considerarse que está en el estado de "bizcocho". El sistema convencional de dos fuegos consiste en fabricar el cuerpo, foguearlo a una temperatura algo elevada, enfriarlo, y aplicar a continuación



- el material de esmaltado y volver a foguear a una temperatura más inferior a la que se fogueó el cuerpo. Otra práctica incluye la de revestir el cuerpo no fogueado ("verde") y foguear el esmalte y el cuerpo simultaneamente. En algunos
5. casos, los fabricantes han encontrado conveniente formar el cuerpo, foguearlo solo hasta sequedad a una temperatura baja, aplicar entonces el esmalte y foguear el cuerpo revestido a una temperatura más elevada. Por consiguiente, para el propósito de esta invención, el cuerpo puede preformarse y foguearse, o en estado "verde", o simplemente secarse después
10. de la aplicación del esmalte. Aunque el sistema de dos fogueos implica exigencias máximas a las compensaciones del esmalte son las composiciones de esmaltado, de esta invención especialmente adecuadas para dicho sistema.
15. Los cuerpos cerámicos particularmente útiles para el proceso de esmaltado y para la fabricación de los artículos esmaltados resultantes, son aquellos compuestos con varios materiales cerámicos de baja expansión, para proporcionar a dicho cuerpo un coeficiente de expansión térmica, comprendido entre $1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ y $60 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, con preferencia entre $5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ y $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Para el esmaltado de dichos cuerpos, el coeficiente de expansión térmica global de las presentes composiciones de es-
20. maltado deberá ser como mínimo tan bajo como el del cuerpo, para evitar el agrietado, convenientemente de $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ más inferior que el del cuerpo, aproximadamente. Para el es-
25. maltado por compresión esta diferencia es más deseablemente de $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ a $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, siendo el cuerpo de expansión más elevado. Por consiguiente, la composición de esmaltado
30. particular utilizada en la presente Memoria, deberá ajustarse

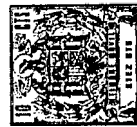


- al cuerpo en diferencia de coeficiente de expansión térmica, midiéndose en cualquier caso la diferencia a la temperatura de empleo proyectada o por encima de la gama de temperatura utilizada del artículo esmaltado resultante. Para artículos de cocina, la resistencia al choque térmico es más deseada sobre la gama de temperatura de operación de dicho artículo. Para artículos que han de llevar comida el esmaltado por compresión se realiza más adecuadamente, con el fin de obtener una resistencia al choque mecánico a temperaturas ambientes ordinarias y a las temperaturas de lavado de vajillas. La selección del esmalte para el cuerpo apropiado al objeto de obtener una combinación de resistencia al choque térmico y resistencia al choque mecánico, es, naturalmente, muy posible dentro de los límites de esta invención. Los minerales generalmente empleados en la fabricación de los cuerpos son, petalita, cordierita, zircón, silimanita, arcillas refractarias de baja expansión y/o wollastonita. Los cuerpos más adecuados para la presente finalidad, son aquellos que contienen como mínimo 25 % en peso aproximadamente de un material cerámico que lleva litio, tal como petalita o un cuerpo que contiene como mínimo 50 %, aproximadamente, de cordierita, de modo que el cuerpo tenga las propiedades de baja expansión deseadas. Para el esmaltado a elevada compresión, pueden formarse cuerpos típicos que tienen como fase principal petalita o talco (para producir una fase sustancial de cordierita) o un zircón, o silimanita (para producir una fase de mulita) en combinación con feldespatos, arcilla, silex y/o sílice. Los cuerpos que contienen una elevada proporción de wollastonita pueden también esmaltarse adecuadamente empleando esmaltes que se foguean a una temperatura inferior a la utilizada en la
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

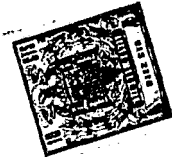


práctica de esmaltado anteriormente propuesta para este material (alcanzando 1.200 - 1.300°C), constituyendo esto una ventaja definida de la aplicación de los principios de la invención a la práctica de esmaltado de wollastonita.

5. Basicamente, para obtener el esmalte de expansión más baja, solamente se utiliza suficiente fundente para obtener la superficie vítrea continua deseada que es adecuadamente fluida en una película de revestimiento durante la etapa de foguero, siendo esta proporción mínima de fundente tan pequeña como del 5 % aproximadamente, para ciertas preparaciones que contienen litio, y de al menos el 7 % aproximadamente en las preparaciones más prácticas descritas en la presente Memoria. Con las composiciones con una proporción de fundente tan reducida es generalmente muy difícil lograr un brillo
10. alto, ya que queda poca matriz vítrea. Con las composiciones con reducida proporción de fundente según la presente invención se puede lograr sin embargo un brillo muy alto. Este límite superior de contenido en fundente de la preparación, se determina por el coeficiente de expansión térmica global
15. del esmalte compuesto. Los coeficientes típicos de expansión térmica con relación al contenido en fundente para las presentes preparaciones basadas en litio, son los siguientes: 12 % de fundente proporciona $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente; 16 % de fundente proporciona $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente; 20 %
20. de fundente proporciona $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. El contenido en fundente máximo en cualquier caso útil con tales preparaciones es del 30 % aproximadamente y en algunos casos deberá ser aún inferior para mantenerse dentro de los límites necesarios de expansión térmica.
25. Las materias primas para proporcionar los ingredientes
- 30.



- de las preparaciones, son las convencionales en la técnica de fabricación de vidrio, para el suministro de sílice, alúmina y los diversos óxidos metálicos para el vidrio. Los ingredientes son proporcionados solos o combinados de varias formas en minerales y productos químicos. La pureza de las materias primas afecta principalmente al color del vidrio, siendo más versátiles las materias primas más puras.
5. El fundente puede ser un material simple, pero en general consiste en una mezcla o combinación por razones de eficacia o economía. La composición de esmaltado puede prepararse en un estado libre de boro, pero el B_2O_3 es conveniente para fabricar un esmalte más esparcible y fluido. Similarmente, el óxido de potasio es deseable para promover el brillo. El fundente preferido consiste en una mezcla 50/50 en peso, aproximadamente, de B_2O_3 y K_2O . El empleo de óxidos de metales alcalinos tiende a elevar el coeficiente de expansión térmica de la fase vítrea del esmalte resultante. Los materiales fundentes que pueden utilizarse, incluyen: B_2O_3 , adecuadamente en forma de borax, ácido bórico y/o borato cálcico, K_2O , adecuadamente en forma de nitrato potásico y/o carbonato potásico; F, adecuadamente en forma de fluoruro cálcico, fluoruro de silicio-potásico, criolita, fluoruro sódico y/o fluoruro potásico; PbO , adecuadamente en forma de litargirio y/o plomo rojo (Pb_3O_4) sosa, adecuadamente en forma de nitrato sódico, carbonato sódico, borax, feldespato y/o fluoruro sódico; CaO , adecuadamente en forma de yeso blanco (carbonato cálcico) fluoruro cálcico, wollastonita y/o feldespato cálcico; SrO , adecuadamente en forma de carbonato de estroncio; y ZnO , adecuadamente en esta forma de óxido. La zirconia de las preparaciones puede añadirse como tal o, más
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



generalmente, como zircón ($ZrSiO_4$).

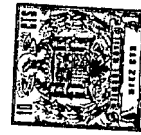
5. Para lograr un alto brillo óptimo se compone el fundente de B_2O_3 , K_2O ó mezclas de estas sustancias y no se agrega ningún otro fundente. La presencia de óxidos de metales del grupo II y NaO perjudican el brillo, y por lo tanto debe ser evitada. Así, por ejemplo, contribuye la presencia del MgO (un óxido de metal del grupo II) a reducir el brillo aunque participa en la cristalización de las fases cristalinas con baja expansión. Para lograr un alto brillo óptimo se compone
10. el fundente, por lo tanto, de B_2O_3 , K_2O , PbO , Na_2O , CaO , SiO_2 , ZrO_2 y BaO o una mezcla de los mismos, la suma subtotal de ZrO_2 mas fundente asciende a un 5 - 30 % conteniendo la suma subtotal de fundente mas MgO como mínimo un 65 % de K_2O , B_2O_3 o mezclas de estos compuestos.
15. Los siguientes ejemplos muestran varias formas en las que puede practicarse la invención, no debiéndose considerar las mismas como limitativas de la invención. Todas las temperaturas se indican en $^{\circ}C$. En esta Memoria, todas las partes son partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso,
20. a menos que se diga lo contrario.

EJEMPLO 1

Se pesaron las siguientes materias primas, mezclándose entonces en un mezclador de doble carcasa:

25.	nitrate potásico	313	partes
	ácido bórico	267	"
	carbonato de litio	441	"
	alúmina calcinada	446	"
	petalita	2129	"

30. El conjunto se colocó en un crisol de arcilla refractaria y se fundió en un horno eléctrico a $143^{\circ}C$ durante 6 ho-



ras. A continuación se vertió en agua para fritarlo y la fritura se dejó secar. La fritura tenía entonces la siguiente composición:

5.	SiO_2	53,9 %
	Al_2O_3	27,0 "
	Li_2	9,1 "
	B_2O_3	5,0 "
	K_2O	5,0 "

10. La fritura se secó entonces y se molió con bolas durante 16 horas. A continuación, se molieron con bolas conjuntamente, durante 1 hora, 100 partes de la fritura molida con bolas, 0,2 partes de bentonita, 4 partes de arcilla caolínica y 40 partes de agua, y la mezcla se pulverizó sobre un cuerpo fogueado en estado de bizcocho de la siguiente composición:

15.	petalita	50 %
	espato de potasa	10 "
	arcilla en bolas	25 "
	caolín	15 "

20. El cuerpo se bizcochó a 1.260°C y el revestimiento se aplicó a un peso húmedo de 0,077 a $0,15 \text{ g/cm}^2$ de cuerpo.

25. El esmalte se autocristalizó entonces mediante fogueo del cuerpo revestido en la forma siguiente: calentamiento a $500^\circ/\text{hora}$ hasta 975° ; enfriamiento a $180^\circ/\text{hora}$ hasta 750° ; mantenimiento durante media hora a esta temperatura u enfriamiento a $180^\circ/\text{hora}$ hasta la temperatura ambiente.

30. El resultado consistía en un revestimiento vítreo, semicristalino, no poroso, continuo, libre de grietas, altamente brillante, y de elevada luminosidad, sobre un cuerpo de loseta. En este esmalte era la suma subtotal de fundente más MgO un 10 % de la totalidad de la composición de la fritura.



ta (no estaba presente ningún ZrO_2) y el porcentaje total de B_2O_3 más K_2O ascendió a un 100 % del contenido de fundente más MgO . El resultado fué un esmalte de alto brillo.

5. El cuerpo tenía por si mismo un coeficiente de expansión térmica de $17,7 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ y el coeficiente correspondiente del revestimiento se disminuyó incluso con el fin de ser solidario con dicho cuerpo de baja expansión.

EJEMPLO 2

10. Se pulverizó el mismo tiempo de composición de esmalte sobre la misma clase de cuerpo cerámico utilizados en el ejemplo 1. El cuerpo revestido se sometió al fuego a 1.040° durante 12 minutos, de acuerdo con el proceso de fuego rápido de Orth y el aparato indicado en la solicitud de patente USA N^o de serie 492.256. El objeto fogueado se extrajo del horno de fuego rápido y se dejó enfriar al aire.
15. El resultado consistía en un revestimiento de esmalte, semicristalino, translúcido, no poroso, libre de grietas, liso, sobre una loseta de elevada brillantez.

EJEMPLO 3

20. Se pesaron y mezclaron las siguientes materias primas:

	nitrato potásico	248 partes
	ácido bórico	214 "
	carbonato de litio	441 "
25.	alúmina calcinada	446 "
	magnesia	61,2 "
	petalita	2129 "

30. El lote se colocó en un crisol de arcilla refractaria y se fundió en un horno eléctrico a $1.430^{\circ}C$ durante 6 horas. A continuación se vertió en agua para fritarlo y la frita se



dejó secar. La frita tenía entonces la siguiente composición:

5.	SiO_2	54 %
	Al_2O_3	27 "
	Li_2O	9 "
	MgO	2 "
	B_2O_3	4 "
	K_2O	4 "

10. La frita se secó entonces y se molió con bolas durante 16 horas. A continuación, se molieron con bolas, conjuntamente, durante 1 hora, 100 partes de la frita molida con bolas, 4 partes de bentonita y 45 partes de agua, y la mezcla se pulverizó sobre un cuerpo fogueado bizcochado de la siguiente composición:

15.	arcilla caolínica sin calcinar	36,7 %
	talco	20,4 "
	arcilla caolínica calcinada	36,7 "
	carbonato de bario	6,2 "

20. El cuerpo se bizcochó a 1.340°C y el revestimiento se aplicó a un peso de 0,077 a $0,15 \text{ g/cm}^2$ de cuerpo.

25. El cuerpo revestido se sometió al fuego en la forma siguiente: calentamiento a la velocidad del horno (2 horas aproximadamente) hasta 1.100°C ; mantenimiento de 2 horas a esta temperatura, enfriamiento en el horno (10 horas aproximadamente) hasta la temperatura ambiente.

En este esmalte ascendió la suma subtotal de fundente más MgO a un 10 % de la composición total de la frita (no estaba presente ningún ZrO_2). El porcentaje total de $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ ascendió a un 80 % del contenido de fundente más MgO .

30. El resultado consistía en un revestimiento de esmalte,



no poroso, libre de grietas, de brillantez moderada, sobre el cuerpo de una loseta.

EJEMPLO 4

Se pesaron y mezclaron las siguientes materias primas:

5.	ácido bórico	89 partes
	alúmina calcinada	93 "
	KNO ₃	104 "
	Li ₂ CO ₃	139 "
	Petalita	769 "

10. El lote se colocó en un crisol de arcilla al fuego y se fundió en un horno eléctrico a 1.430°C durante 6 horas. A continuación se vertió en agua para fritarlo y la frita se dejó secar. La frita tenía entonces la siguiente composición:

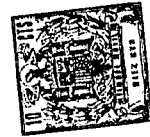
	Li ₂ O	9 %
15.	Al ₂ O ₃	22,5 "
	SiO ₂	58,5 "
	B ₂ O ₃	5 "
	K ₂ O	5 "

20. La frita se secó entonces y se molió con bolas durante 16 horas. A continuación, se molieron con bolas, conjuntamente, durante 1 hora, 100 partes de la frita molida con bolas y 65 partes de agua, y la mezcla se pulverizó sobre un cuerpo fogueado bizcochado de la siguiente composición:

	wollastonita	55 %
25.	caolin	30 "
	nefelinsienita	15 "

El cuerpo se bizcochó a 1.065° y el revestimiento se aplicó a un peso de 0,077 a 0,15 g/cm² de cuerpo.

30. El revestimiento del cuerpo se autocristalizó entonces sometándolo al fuego en la forma siguiente: calentamiento



a 500°/hora hasta 975°; manteniendo durante 2 horas a esta temperatura; enfriamiento a 180°/hora hasta 75°; mantenimiento durante 1 hora a esta temperatura; y enfriamiento (velocidad del horno) hasta la temperatura ambiente.

5. En este esmalte ascendió el contenido total de fundente más MgO a un 10 % de la totalidad de la composición de la frita (no estaba presente ningún ZrO_2). El porcentaje total de B_2O_3 más K_2O ascendió a un 100 % del contenido de fundente más MgO.

10. El resultado consistía en un revestimiento de esmalte, semicristalino, no poroso, libre de grietas, liso, translúcido, brillante y blanco sobre el cuerpo de una loseta.

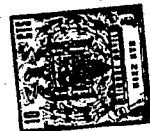
EJEMPLO 5

15. Se pesaron y mezclaron, por separado, los dos lotes siguientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
KNO_3	313 partes	314 partes
ácido bórico	267 "	0 "
20. Li_2CO_3	622 "	453 "
zircón molido	0 "	223 "
alúmina calcinada	546 "	463 "
petalita	1952 "	2036 "

25. Cada lote se colocó en un crisol y se fundió en un horno eléctrico a 1.430°, durante 6 horas. A continuación, cada uno de ellos se fritó en agua y se secó. Las fritas tenían entonces las siguientes composiciones:

	<u>A</u>	<u>B</u>
Li_2O	11,25 %	9 %
30. Al_2O_3	29,25 "	27 "



	<u>A</u>	<u>B</u>
SiO ₂	49,5 %	54 %
B ₂ O ₃	5 "	0 "
K ₂ O	5 "	5 "
5. ZrO ₂	0 "	5 "

Las fritas se secaron entonces y se molieron con bolas durante 16 horas. A continuación, se molieron con bolas conjuntamente, durante 1 hora, 50 partes de la frita molida A y de frita molida B, media parte de bentonita y 60 partes de agua, y la mezcla se pulverizó sobre un cuerpo similar al descrito en el ejemplo 1. El cuerpo revestido se sometió entonces al fuego en la forma descrita en el ejemplo 3.

15. El resultado consistía en un esmalte opaco, blanco, con un brillo moderado, libre de grietas y no poroso.

20. En este esmalte ascendió la suma subtotal de fundente más MgO a un 7,5 % de la totalidad de la composición de la frita. El porcentaje total de B₂O₃ más K₂O ascendió a un 75 % de la cantidad total de fundente, ZrO₂ y MgO. El brillo era moderado, ya que contenido total en fundente más MgO solo ascendió a un 7,5 %. Por esta razón quedó demasiado poca matriz vítrea para producir el brillo.

EJEMPLO 6

25. Se preparó una composición similar a la A del ejemplo 5 y se fritó de igual modo que en el ejemplo 5. A continuación se molieron con bolas, conjuntamente, durante 1 hora, 100 partes de esta frita molida con bolas, 5 partes de sílice inferior a 44 μ (malla 325) 4 partes de bentonita y 60 partes de agua, y la mezcla se pulverizó en un peso de aplicación de 0,077 a 0,15 g/cm² sobre un cuerpo fogueado

30.



bizcochado (1.260°C) de la siguiente composición:

5.	petalita	56 %
	espato de potasa	10 "
	arcilla de bolas	22 "
	caolín	12 "

El cuerpo revestido se fogueó rápidamente a 1.150° durante 1 hora de igual modo que en el ejemplo 2 y se dejó enfriar al aire.

10. El resultado consistía en un esmalte opaco, amarillo, libre de roturas, no poroso y brillante.

En este esmalte ascendió la suma subtotal de fundente y MgO a un 10 % de la totalidad de la composición de la frita (no estaba presente ningún ZrO_2). El porcentaje total de B_2O_3 más K_2O ascendió a un 100% del contenido de fundente más MgO.

15.

EJEMPLO 7

Se mezclaron las siguientes materias primas:

20.	ácido bórico	401 partes
	alúmina calcinada	144 "
	KNO_3	180 "
	Li_2CO_3	715 "
	petalita	2126 "
	K_2SiF_6	149 "

25. El lote se colocó en un crisol de arcilla al fuego y se fundió en un horno eléctrico a 1.430°C durante 6 horas. A continuación se vertió en agua para fritarlo y la frita se dejó secar. La frita tenía entonces la siguiente composición:

30.	Li_2O	12,75 %
	Al_2O_3	17 "



SiO ₂	55,25 %
B ₂ O ₃	7,5 "
K ₂ O	5 "
F	2,5 "

- 5, La frita se secó entonces y se molió con bolas durante 16 horas. Se mezclaron 100 partes de dicha frita con 65 partes de agua y se molieron con bolas durante otra hora. La mezcla se pulverizó sobre un cuerpo fogueado bizcochado (1.260°C) a un peso de 0,077 a 0,15 g/cm² de cuerpo. La composición del cuerpo era la siguiente:

petalita	30 %
SiO ₂	15 "
esparto de potasa	15 "
arcilla de bolas	25 "
caolín	15 "

15. El cuerpo revestido se sometió al fuego de la siguiente forma: calentamiento a 500°/hora hasta 975°C; mantenimiento durante 1 hora a esta temperatura; enfriamiento a 180°/hora hasta 700°C; mantenimiento durante 1 hora a esta temperatura; enfriamiento a 180°/hora hasta la temperatura ambiente.

20. El resultado consistía en un revestimiento de esmalte, no poroso, sin grietas, translúcido, brillante, sobre el cuerpo de una loseta. En este esmalte ascendió el porcentaje total de fundente más MgO a un 10 % de la totalidad de la composición de la frita (no estaba presente ningún ZrO₂). El porcentaje total de K₂O más B₂O₃ ascendió a un 7,5 % del contenido de fundente más MgO.

25. EJEMPLOS 8 - 18

30. Las materias primas indicadas en la Tabla I dada a con



- tinuación, se pesaron por separado y se mezclaron. Cada lote se colocó en un crisol y se fundió y fritó al igual que en el ejemplo 1. Cada frita tenía entonces la composición mostrada en la Tabla II. A continuación, cada frita se secó y se molió con bolas durante 16 horas. Después de esto, se mezclaron 100 partes de cada frita con 4 partes de bentonita y 40 partes de agua. Cada baño de esmalte resultante se molió con bolas durante 1 hora más, se pulverizó entonces sobre los cuerpos indicados en la Tabla III. El fogueo, desarrollo cristalino y enfriamiento a temperatura ambiente, se llevaron a cabo como en el ejemplo 3. Los resultados se indican en la tabla IV.
- 5.
- 10.

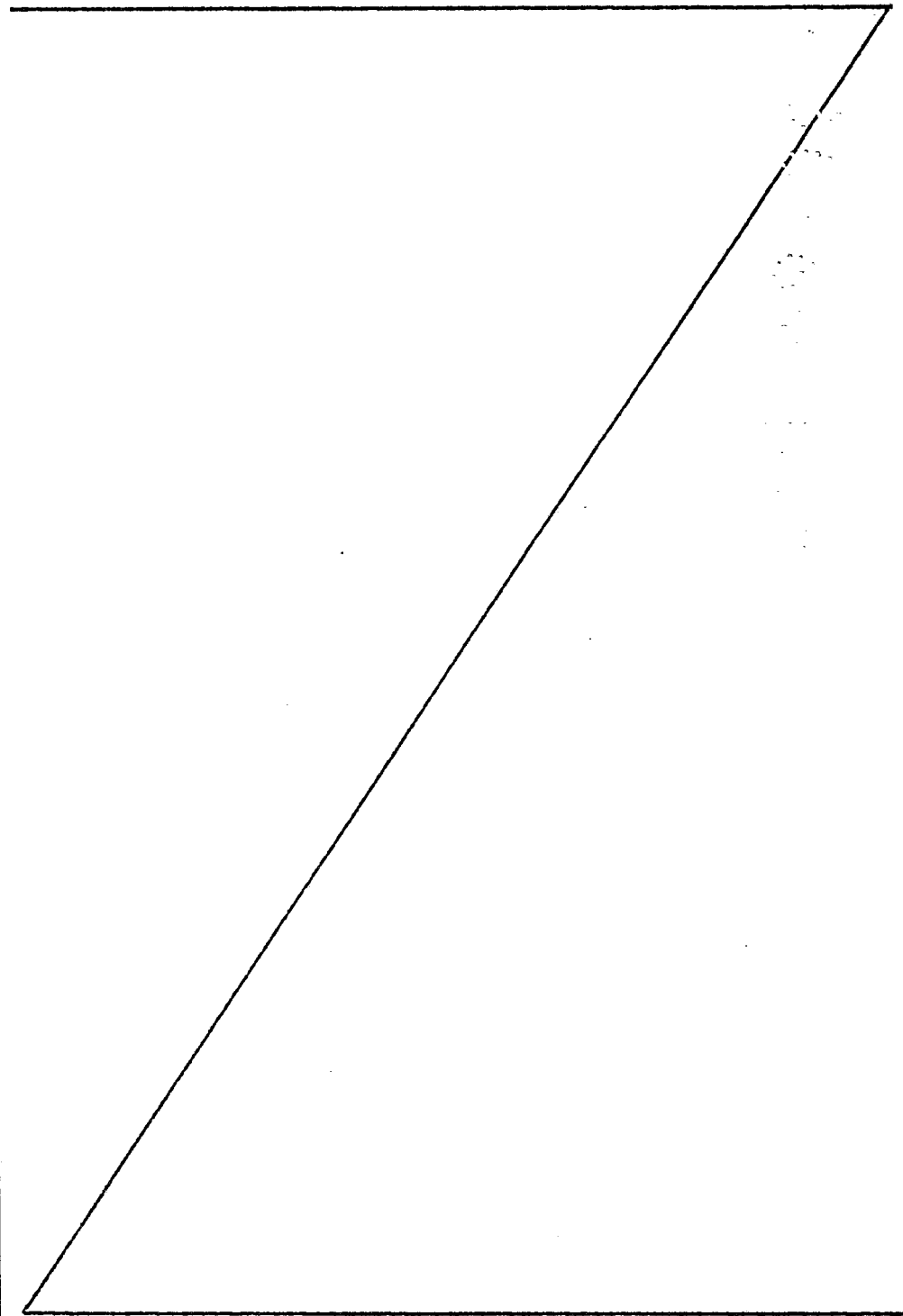
EJEMPLOS 19 a 22

- Se fundió material tradicional y se fritó como indicado en el ejemplo 1 para obtener las composiciones de frita abajo mencionados. Cada una de las fritas fué entonces secada y molturada con bolas durante 16 horas. Después se mezclaron 100 partes de cada frita con 4 partes de bentonita y 40 partes de agua. Cada mezcla de revestimiento, así formada, se molturó durante 1 hora en un molino de bolas y después se pulverizó sobre cuerpos de cerámica de composición similar al ejemplo 1. El fogueado, cristalización y enfriamiento a temperatura ambiente se efectuó como en el ejemplo 3. Los resultados se indican a continuación.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- De estos datos se aprecia que el brillo del esmalte formado, tal y como se comprobó mediante el "Image Gloss Test", con el test de reflexión de luz con un ángulo de incidencia de 45° y por observación visual, en estos ejemplos de ensayos con un porcentaje total de K_2O más B_2O_3 de un 65 % como mínimo del contenido total de fundente más MgO ,

388473 - 34 -



es considerablemente superior. Además asciende el porcentaje total de óxidos de metales del grupo II más Na_2O a menos de un 35 % del contenido total de fundente más MgO .





<u>Componente</u>	<u>Ejemplo 19</u>	<u>Ejemplo 20</u>	<u>Ejemplo 21</u>	<u>Ejemplo 22</u>
SiO ₂	55,0 %	55,0 %	55,0 %	54,0 %
Al ₂ O ₃	26,2 %	26,2 %	26,2 %	27,0 %
Li ₂ O	9,5 %	9,5 %	9,5 %	9,0 %
MgO	---	---	---	2,0 %
ZrO ₂	2,3 %	2,3 %	2,3 %	---
B ₂ O ₃	2,3 %	2,3 %	2,3 %	5,0 %
K ₂ O	2,7 %	2,7 %	4,7 %	1,0 %
CaO	2,0 %	2,0 %	-	-
BaO	-	-	-	1,0 %
ZnO	-	-	-	1,0 %
Suma subtotal de fundente más MgO como porcentaje de la composición total de la frita	7,0 %	7,0 %	7,0 %	10,0 %
Contenido total en B ₂ O ₃ más K ₂ O como porcentaje del contenido de fundente más MgO	71,5 %	71,5 %	100 %	60,0 %
Contenido total de óxidos de metales del grupo II más Na ₂ O como porcentaje del contenido en fundente más MgO	29,5 %	29,5 %	-	40,0 %
<u>Condiciones de esmaltado</u>				
Tiempo (horas)	1	2	2	1
Temperatura (°C)	1080	1090	1010	1080
<u>Ensayo del brillo</u>				
Brillo de imagen	8	8	9	4
% de reflexión (con ángulo de incidencia de 45°)	34	26	19	13
Observación visual del brillo	alto	alto	alto	bajo

388473

T A B L A I

Lotes de materias primas

<u>Materias primas</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
KNO ₃	313	142	248	-----	31	313
ácido bórico	267	214	214	267	-	---
Li ₂ CO ₃	622	447	441	442	441	442
alúmina calcinada	546	454	446	446	441	446
petalita	1952	2087	2129	2129	2129	2129
K ₂ SiF ₆	---	119	---	---	---	---
SrCO ₃	---	---	91,5	---	---	---
NaNO ₃	---	---	---	413	---	---
MgO	---	---	---	---	153	---
Yeso blanco	---	---	---	---	---	275
ZnO	---	---	---	---	---	---
CdO	---	---	---	---	---	---
BaCO ₃	---	---	---	---	---	---
zircón	---	---	---	---	---	---

388473

- 37 bis -



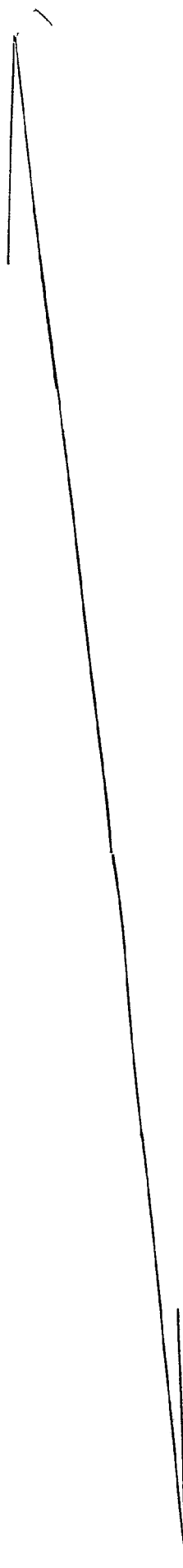
- 37 -

388473

T A B L A II

Composiciones de óxidos

<u>¿ en peso</u>	<u>Designación del lote</u>										
	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>
Li ₂ O	11,25	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	29,25	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
SiO ₂	49,5	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
B ₂ O ₃	5	4	4	5	-	-	-	-	-	-	5
K ₂ O	5	4	4	-	5	5	5	5	5	5	5
F	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
CrO	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
BeO	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-



388473

T A B L A II

Composiciones de óxidos

<u>% en peso</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>
Li ₂ O	11,25	9	9	9	9	9	9
MgO	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	29,25	27	27	27	27	27	27
SiO ₂	49,5	54	54	54	54	54	54
B ₂ O ₃	5	4	4	5	-	-	-
K ₂ O	5	4	4	-	5	5	5
F	-	2	-	-	-	-	-
SrO	-	-	2	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	5	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	5	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	5
CdO	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-



A II

Designación del lote

<u>SP</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>
3	9	9	9	9	9	9
-	-	-	-	-	-	-
7	27	27	27	27	27	27
4	54	54	54	54	54	54
-	-	-	-	-	-	5
5	5	5	5	5	5	5
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	5	-	-	-	-	-
-	-	5	-	-	-	-
-	-	-	5	-	-	-
-	-	-	-	5	-	-
-	-	-	-	-	5	-
-	-	-	-	-	-	5



388473

T A B L A III

Composición del cuerpo empleada

Composición	Ejemplo N°										
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 3	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1

T A B L A IV

R E S U L T A D O S

Frita (de la Tabla II)	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Cuerpo N° (de la Tabla III)	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18

Características

Brillo	moderado	brillante	bajo brillo	mate apaga do	mate apasago	bajo brillo	bajo brillo	mate	mate	bajo brillo	elevado brillo
% de reflexión con un ángulo de incidencia de la luz de 45°	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Brillo de la imagen	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Opacidad	opaco	claro	trans-lúcido	opaco	opaco	opaco	opaco	opaco	opaco	opaco	opaco
Color	blanco	marrón	blanco	cremoso blanco	cremoso blanco	cremoso	cremoso	amarillo	cremoso	blanco	blanco
Estado superficial	liso	liso	liso	mate	mate	liso	liso	algo ondulado	mate	liso	liso
Agrietamiento	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no
Porosidad	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no



388473

- 38 -

T A B L A III

Composición del cuerpo empleado

Ejemplo N°

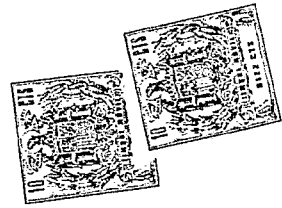
Composición	8	9	10	11	
	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 3	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Ejemplo 1 e.

T A B L A IV

R E S U L T A D O S

Frita (de la Tabla II)	C	D	E	F	G
Cuerpo N° (de la Tabla III)	8	9	10	11	12
<u>Características</u>					
Brillo	moderado	brillante	bajo brillo	mate apagado	mate apagado
% de reflexión con un ángulo de incidencia de la luz de 45°	-----	-----	-----	-----	-----
Brillo de la imagen	-----	-----	-----	-----	-----
Opacidad	opaco	claro	translúcido	opaco	opaco
Color	blanco	marrón	blanco	cremoso	blanco
Estado superficial	liso	liso	liso	mate	mate
Agrietamiento	no	no	no	no	no
Porosidad	no	no	no	no	no

388473



empleada

	12	13	14	15	16	17	18
16 lo 1	en Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 3	Igual que en el ejemplo 3	Igual que en el ejemplo 1	Igual que en el ejemplo 3	Igual que en el ejemplo 1

	G	H	I	J	K	L	M
	12	13	14	15	16	17	18

	mate apagado	bajo brillo	bajo brillo	mate	mate	bajo brillo	elevado brillo
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
o	opaco	opaco	opaco	opaco	opaco	opaco	opaco
se	blanco	cremoso	cremoso	amarillo	cremoso	blanco	blanco
	mate	liso	liso	algo ondulado	mate	liso	liso
	no	no	no	no	no	no	no
	no	no	no	no	no	no	no

380473

- 39 -

380473

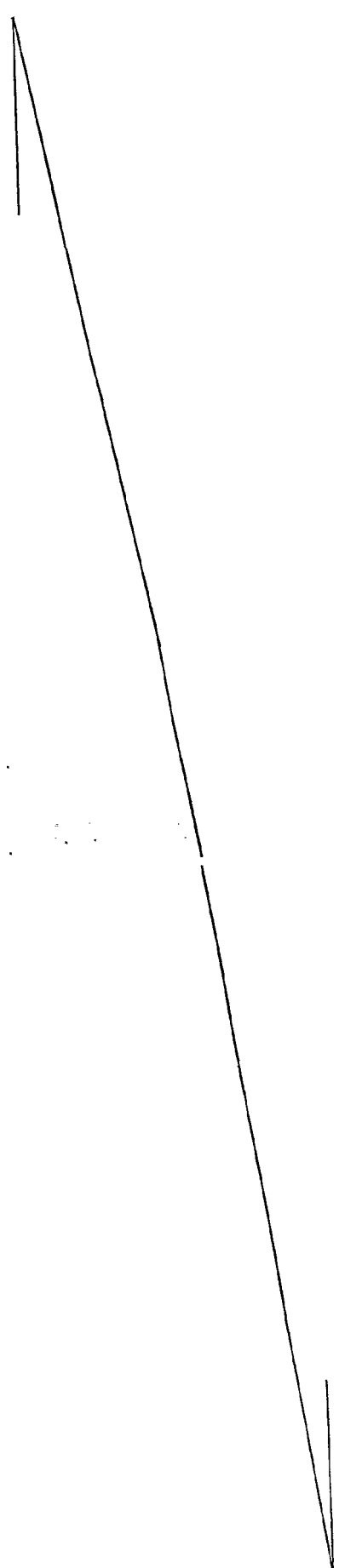
- 39 bis -



TABLA IV (Continuación)

R E S U L T A D O S

<u>Características</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
Coefficiente de dilatación térmico medio dentro del margen de 50-350 CO. 10-1/100	-8,0	11,0	19,	20,8	-	-	31,4	10,0	-	15,8	27,9
Suma subtotal de fundentes más MgO como porcentaje de la composición total de la frita	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	5%	10%
Contenido total de B ₂ O ₃ más K ₂ O como porcentaje del contenido en fundente más MgO	100%	80%	80%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	100%	100%
Contenido total en óxidos de metales del grupo II más Na ₂ O como porcentaje del contenido en fundente más MgO	0%	0%	20%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	0%	0%



388473

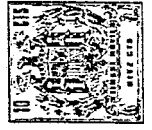
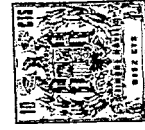
- 39 -

TABLA IV (Continuación)

<u>Características</u>	<u>R E S U L T A D O S</u>					
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Coefficiente de dilatación térmico medio dentro del margen de 50-350 °C. 10 ⁻⁷ /°C	-8,0	11,0	19,	20,8	-	-
Suma subtotal de fundentes más MgO como porcentaje de la composición total de la frita	10%	10%	10%	10%	10%	10%
Contenido total de B ₂ O ₃ más K ₂ O como porcentaje del contenido en fundente más MgO	100%	80%	80%	50%	50%	50%
Contenido total en óxidos de metales del grupo II más Na ₂ O como porcentaje del contenido en fundente más MgO	0%	0%	20%	50%	50%	50%

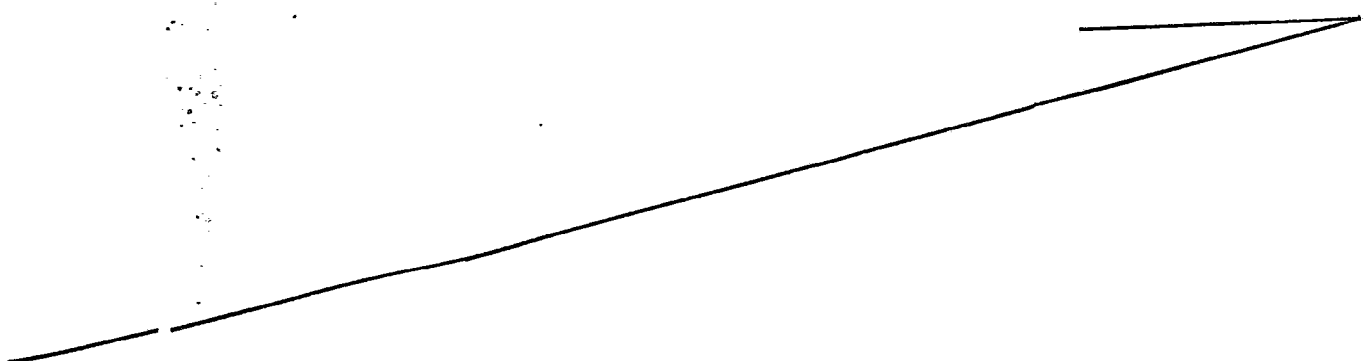
388473

- 39 bis -



POS

<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
-	-	31,4	10,0	-	15,8	27,9
10%	10%	10%	10%	10%	5%	10%
50%	50%	50%	50%	50%	100%	100%
50%	50%	50%	50%	50%	0%	0%





- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas,
5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA ESMALTAR CUERPOS CERAMICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 1ª.- Procedimiento para esmaltar cuerpos cerámicos, caracterizado porque comprende revestir dichos cuerpos cerámicos con una frita que se encuentra esencialmente por entero en estado vítreo en forma de partículas de frita, autocristalizándose térmicamente esta frita, después de la fusión, a un esmalte de alto brillo, semicristalino, esencialmente no poroso, de baja expansión teniendo el esmalte un coeficiente de expansión térmica inferior a $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, y componiéndose la frita mencionada esencialmente de los siguientes componentes:
- 15.
20. 4 - 23 % de Li_2O ; 0 - 6 % de MgO , reemplazándose una parte de Li_2O por 0,74 partes de MgO , cuando se emplea este último, pero debiendo estar presente un mínimo de 4 % de Li_2O ; 17 - 40 % de Al_2O_3 ; 36 - 80 % de SiO_2 , siendo del 80 al 95 % la suma total de Li_2O , MgO , Al_2O_3 y SiO_2 ; 0 - 5 % de ZrO_2 ; 5 - 20 % de fundente; seleccionándose dicho fundente
25. del grupo consistente en B_2O_3 , K_2O , F , PbO , Na_2O , CaO , SrO , ZnO , BaO , hasta un 5 %, o una mezcla de los mismos, siendo el subtotal de ZrO_2 más fundente de 5 - 20 %, y conteniendo el subtotal de fundente más MgO como mínimo un 65 % aproximadamente de K_2O_3 , B_2O_3 ó mezclas de estos materiales.
- 30.

mE



5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una frita de la siguiente composición: 7 - 16 % de Li_2O ; 0 - 2,5 % de MgO , reemplazándose una parte de Li_2O por 0,74 partes de MgO , cuando se emplea este último, pero debiendo estar presente un mínimo de 7 % de Li_2O ; 17 - 33 % de Al_2O_3 ; 48 - 63 % de SiO_2 ; siendo del 88 al 95 % la suma subtotal de Li_2O , MgO , Al_2O_3 , y SiO_2 ; 0 - 3 % de ZrO_2 ; 5 - 12 % de fundente; siendo la suma subtotal de ZrO_2 más fundente de 5 - 12 %.
10. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la frita no contiene ningún dióxido de zirconio.
15. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el mencionado fundente se compone de B_2O_3 , K_2O o mezclas de estos materiales.
20. 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende a) aplicar la masa de revestimiento, b) cochar el cuerpo formado, recubierto con el revestimiento a temperaturas suficientemente elevadas durante un período de tiempo que sea suficientemente largo para transformar la mencionada composición en un revestimiento superficial líquido, continuo, coherente, vítreo, c) bajar la temperatura a un valor que permita el crecimiento in situ de las fases de aluminio silicato de litio con baja expansión en una matriz vítrea de los restantes componentes del fundente y d) enfriar el cuerpo cerámico esmaltado formado a una velocidad bajo la cual el cuerpo y el revestimiento de esmalte de alto brillo formado encima se mantenga sin daños.
- 25.

mE

388473

- 42 -



6ª.- Procedimiento para esmaltar cuerpos ceramicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 49 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

30 JUN. 1973

SCM CORPORATION

I. GOMEZ ACEBO Y MUDEI

por p. Firmado: L. Gola Fernández

ME