

580-C  
EX-NL



19  
592986

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

por VEINTE años

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

FERRO CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en  
One Erieview Plaza, Cleveland, Ohio,  
U.S.A., relativa a:

ANULADO  
MEJORAS EN LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIEN-  
TO DE SUPERFICIES, PERFECCIONAMIENTOS EN  
LA CONSTRUCCION DE HORNOS Y METODOS DE MA-  
Y LA EXPEDICION DE CONSULTA  
CORRESPONDIENTES A LA FABRICACION DE FRITAS  
Y CERTIFICACIONES.

Inventor: William Stephen Lee

19



MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>C33</u>	<u>F24</u>
SUBCLASE <u>D</u>	<u>C</u>

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El campo de esta invención puede describirse de manera general como el de fabricación y uso de recubrimientos autolimpiantes para superficies calentadas y el de los procedimientos para la oxidación de residuos orgánicos y, más particularmente, el de la obtención de una fritada de esmalte de porcelana mejorada de una composición tal que, al ser incorporada en un recubrimiento de esmalte de porcelana, aplicada a un substrato adecuado y calentada entonces dentro de una gama crítica de temperaturas, los residuos de alimentos, que salpican normalmente el revestimiento de un horno durante la cocción o el asado, se oxidan rápida y completamente formando un fino residuo de cenizas que puede sacarse fácilmente del recinto del horno. - - - - -

Si bien hasta ahora los hornos autolimpiantes se hallaban de manera general en las cocinas eléctricas, el esmalte obtenido según esta invención proporciona un medio para hacer que las cocinas a gas sean también autolimpiantes. Esto es, una cocina eléctrica es, por construcción, capaz de calentar sus partes autolimpiantes a altas temperaturas de oxidación, directamente por elementos situados junto a las superficies contrarias a las que se deben limpiar. Por el contrario, un horno de gas no puede construirse fácil o



prácticamente de modo que se eleven de forma controlable las paredes del horno a las temperaturas de oxidación por disposición de quemadores de gas junto a dichas superficies contrarias a las que se deben limpiar. - - - - -

5. Según ello, para obtener eficazmente un horno de gas autolimpiante es esencial que su superficie interior de trabajo sea tal que funcione a temperaturas de oxidación relativamente bajas y que sea capaz de llevarse a las temperaturas de la atmósfera ambiente del horno, utilizando quemadores de cocción o de asado de horno normal, dispuestos de forma convencional. - - - - -
- 10.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

- Es bien conocido que el aumento de oxígeno en una atmósfera reduce eficazmente la temperatura a la que se oxidan los materiales. Esto se observa particularmente cuando se exponen materiales orgánicos a atmósferas que tienen un alto porcentaje de oxígeno. El inventor ha hallado que ciertos esmaltes de porcelana producidos a partir de fritas (vidrio), suministran eficazmente oxígeno cuando se hallan en contacto con la superficie del esmalte materiales orgánicos tales como residuos de alimentos, y que el oxígeno de una atmósfera normal es absorbido por el recubrimiento, oxígeno que es, en teoría, o almacenado o difundido a través del recubrimiento de esmalte, por lo que queda disponible suficiente exceso de oxígeno para fomentar la oxidación de los resi-
- 15.
- 20.
- 25.



duos de alimentos cuando el recubrimiento se calienta a conti-  
nuación, según esta invención. - - - - -

5. Este fenómeno de absorción de oxígeno parece tener  
lugar aproximadamente a la misma temperatura superficial que  
la necesaria para la oxidación de un residuo orgánico que  
esté en contacto con la superficie y es mejorado en gran ma-  
nera por la presencia, dentro de la frita de esmalte y derre-  
tidos o fundidos homogéneamente por toda ésta, de ciertos óxi-  
dos metálicos inductores de la oxidación, tales como óxido  
10. de cobalto, sin que se quede limitado a éste. - - - - -

En este momento, una lectura de la patente nortea-  
mericana 3.266.477 concedida a Stiles ayudará mucho a apre-  
ciar los resultados inesperados y brillantes de la presente  
invención. - - - - -

15. Stiles indica la utilización de cierto número de  
materiales catalizadores dispersados sobre las superficies  
del horno por medio de cierto número de sistemas diferentes  
con el fin de ayudar a la oxidación de los residuos del hor-  
no. - - - - -

20. De la explicación general de Stiles resultará que  
es crítico para su invención que sus materiales catalizado-  
res estén finamente (es decir en capa delgada) distribuidos  
por la superficie del horno. - - - - -

Uno de los métodos por los que Stiles obtiene una



distribución fina de su catalizador sobre un revestimiento de horno es adhiriéndolo a la superficie del mismo. Stiles establece muy enfáticamente -en la parte inferior de la columna 2, líneas 70-72- que, aunque puede distribuir su material catalizador sobre la superficie de un recubrimiento de esmalte y recalentar el recubrimiento a fin de embeber "parcialmente" su catalizador en la capa cerámica, el catalizador no debe embeberse tan profundamente que se obstruya el acceso a este catalizador distribuido superficialmente. Véase también la columna 5, líneas 25 y siguientes, en donde Stiles subraya de nuevo que es absolutamente esencial que sus partículas de catalizador no queden embebidas demasiado profundamente en el recubrimiento de esmalte puesto que de ello podría resultar una inactividad del limpiado. - - - - -

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

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

Sin embargo, el inventor ha hallado, sorprendente-



mente y exactamente al contrario de lo que enseña Stiles, que se logra una mejora totalmente inesperada incorporando en la fritada grandes cantidades de ciertos óxidos metálicos inductores de oxidación derritiéndolos homogéneamente por toda la matriz de vidrio fritada, que posteriormente se muele para formar un esmalte de porcelana y se aplica a un revestimiento de horno, requiriendo sólo la etapa 1 de los ejemplos del esmalte de Stiles, lo que permite eliminar completamente las etapas 2-5 de los ejemplos 4 y 11-18 inclusive de Stiles, y las etapas 2-6 inclusive del ejemplo 10 de Stiles. - - - - -

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

Ambas ventajas principales anteriores se alcanzan debido a la mejora inesperada, contrariamente a las enseñanzas de la técnica, de fundir literalmente y sumergir completamente el óxido metálico inductor de oxidación homogéneamente por toda la matriz de la fritada de vidrio, componente básicamente



co de un recubrimiento de horno constituido por esmalte de porcelana. - - - - -

5. Otra ventaja de incorporar óxidos inductores de oxidación directamente en la frita es que, dado que el óxido va a ser fundido directamente en el vidrio, no se requieren calidades muy refinadas del mismo, siendo sólo suficientes las calidades cerámicas normales. - - - - -

10. Anteriormente, las salpicaduras de aceite vegetal en una superficie de horno requerían normalmente temperaturas de 800°F (aprox., 425°C) para oxidarlas eficazmente. El vidrio, esmalte de porcelana o vidriado realizados según esta invención oxidarán y eliminarán eficazmente salpicaduras a 500°F (aprox., 260°C) con un tiempo de exposición al calor igual al requerido previamente para oxidar a 800°F (aprox., 15. 425°C). La oxidación a temperaturas inferiores del orden de 350°F (aprox., 175°C) puede lograrse con las fritas obtenidas según esta invención, pero tiene lugar a una velocidad menor. - - - - -

SUMARIO

20. Describa brevemente, esta invención se refiere a la fabricación de una frita muy mejorada y a un método para utilizarla, a fin de producir un recubrimiento de revestimiento de horno, a base de esmalte de porcelana, cuyo componente de frita vítrea contiene un total de preferentemente 15 a 25. 55 por ciento en peso, pero que puede variar, según las carac



terísticas de la frita, de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso, de uno o más de los óxidos inductores de oxidación, basados en los metales siguientes: - - - - -

- 5. cobalto  
manganeso  
cobre  
cromo.

10. Dicha frita se muele subsiguientemente para formar una masa o baño de esmalte de porcelana para su aplicación y cochura sobre el substrato metálico que forma un revestimiento de horno de cocina. - - - - -

15. Esta invención reside también en el tratamiento térmico de tal frita a una temperatura ambiente desde aproximadamente 1000°F (aprox., 540°C) a una temperatura de aproximadamente 225°F (aprox., 125°C) por encima de su temperatura de "marca de aluminio", como se describe posteriormente, durante un período de tiempo suficiente para elevar dicha frita a una temperatura de por lo menos 1000°F (aprox., 540°C) para mejorar con ello notoriamente sus características de procesamiento y uso y su eficacia limpiante (es decir la gama de temperaturas de horno en que es capaz de oxidar activamente residuos de hornos( y/o para ampliar la gama de maduración del esmalte o hacer bajar su límite inferior. - - - - -

25. Si la gama de temperaturas en uso dentro de la cual el recubrimiento limpia eficazmente se amplía de forma considerable, las ventajas son obvias. Pero tal vez no son tan



obvias las ventajas que se derivan de la ampliación de la gama de cochura del esmalte o del hacer bajar su límite inferior y estas ventajas se expondrán brevemente. - - - - -

5. La mayor parte de las fritas, cuando se muelen para formar un esmalte y se cuecen sobre un substrato metálico de base, se fundirán para constituir un recubrimiento adecuado y eficaz en una gama determinable de temperaturas, desde aproximadamente 1450°F (aprox., 790°C) a aproximadamente 1630°F (aprox., 890°C), como lo demuestran los ejemplos de las Tablas III y IV que se dan posteriormente. - - - - -

Esta gama es conocida como "gama de cochura" y por debajo de su límite inferior el esmalte no "madura", queda poco cocido y proporciona un recubrimiento insatisfactorio. - -

15. Por encima del límite superior de la gama, el esmalte queda demasiado cocido y tiende a desvitrificarse y a perder su estructura burbújea lo que origina una mala adherencia y una poca capacidad de duración. - - - - -

20. Si puede ampliarse la gama de cochura de una fritada, cuando se ha molido para formar un esmalte de porcelana, entonces se hace, obviamente, menos susceptible a los extremos de gradiente de temperatura entre la parte superior y la inferior y entre uno y otro lado de un horno de esmaltado y por lo tanto cualquier ampliación de la gama de cochura de una fritada es una clara ventaja. - - - - -



Si puede hacerse bajar el límite inferior de la gama de cochura, entonces podrá disminuirse la temperatura ambiente media del horno de esmaltado con una correspondiente reducción de costes de combustible, además de una disminución de la tendencia de las planchas esmaltadas a deformarse durante la cochura. - - - - -

5.

En resumen, si puede ampliarse la gama de limpiabilidad y/o puede disminuirse el límite inferior de la gama de cochura o ampliarse esta gama la frita resulta muy mejorada y la frase "características de procesado y de uso", tal como se emplea aquí, incluye la disminución del límite inferior de la gama de limpiabilidad o la ampliación de esta gama y/o la disminución del límite inferior de la gama de cochura o la ampliación de esta gama. - - - - -

10.

Sigue ahora una descripción preliminar de la utilidad primaria de esta invención, por la que se revelan una serie de varias fritas que presentan propiedades de autolimpieza durante su uso en revestimientos de horno. - - - - -

15.

Después de la descripción primaria se da una descripción detallada de los resultados sorprendentes y beneficiosos obtenidos cuando tales fritas son sometidas a un tratamiento térmico antes de la molturación y la cochura en forma de un recubrimiento de esmalte dispuesto sobre un substrato metálico. - - - - -

20.

La estructura general cajiforme de un revestimiento

25.



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

DESCRIPCION

En la práctica de la invención, una frita de esmalte es intermitentemente (o sea, de manera discontinua) pesada, mezclada, derretida y enfriada bruscamente en escama o en frita, utilizando materiales y procesos intermitentes convencionales, excepto por lo que se refiere a lo que se describirá posteriormente, de forma más específica, para los óxidos metálicos inductores de oxidación. - - - - -

Como se desarrollará a continuación, la composición básica de la frita -aparte del óxido metálico inductor de oxidación contenido- que es útil para la práctica de esta invención no se considera crítica, y se requiere sólo que la frita, cuando esté derretida con un porcentaje dado de óxido metálico inductor de oxidación, tenga una fusibilidad y las características físicas requeridas para ser capaz de ser apli



cada a un substrato metálico y cocida para formar un recubrimiento de esmalte de porcelana adherido que tenga preferentemente una superficie de mate a semimate. - - - - -

- Las expresiones "mate" y "semimate" son bien conocidas en la técnica del esmaltado de porcelana y no se considera necesaria una descripción detallada y cuantitativa de las mismas aunque, para mayor precisión y mejor comprensión de la memoria y reivindicaciones, tanto la expresión "mate" como la expresión "semimate" se refieren a una superficie que presente un valor de brillo especular a 45° inferior a 5, utilizando un brillómetro de la Photovolt Corporation modelo 610 y siguiendo el método normalizado de ensayo ASTM para brillo especular a 45° de materiales cerámicos [designación ASTM C-346-59 (Reaprobada 1967)], siendo el valor preferido de aproximadamente 3 o inferior. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Aunque la composición como a tal no es importante, se indican a continuación en la Tabla I, para guía general, los componentes óxido que pueden constituir cualquier frita dada útil para esta invención, indicando una gama general de cada componente en porcentaje en peso y sobreentendiéndose que, cuando varía el porcentaje en peso de los componentes de cualquier frita dada dentro de la gama indicada, totalizarán 100. - - - - -
- 20.

- Además, uno o más de los componentes indicados pueden eliminarse completamente en una frita dada o pueden añadirse, para varios fines especiales, otros óxidos bien conocidos,
- 25.



aunque no se indiquen a continuación. - - - - -

TABLA I

Composición de la frita en óxidos

Partes en peso

		<u>% en peso</u>
5.	BaO	0-20
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-30
	CaO	0-30
	K <sub>2</sub> O	0-20
10.	Li <sub>2</sub> O	0-15
	Na <sub>2</sub> O	0-20
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-20
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-30
	SiO <sub>2</sub>	10-60
15.	TiO <sub>2</sub>	0-30
	ZnO	0-20
	F <sub>2</sub> (1)	0-10
	Oxidos metálicos (2) inductores de oxidación	10-79

20. Los componentes anteriores totalizan 100 cuando va rían dentro de los límites indicados.

(1) F<sub>2</sub> computado como O<sub>2</sub> de substitución en la ante rior composición.

(2) De cobalto, manganeso, cobre o cromo.

25. Los óxidos metálicos inductores de oxidación pueden ser un óxido, o cualquier combinación, de los óxidos de cobre,



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

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

15. Sin embargo, el cromo, para ser eficaz, debe estar acompañado en la composición vítrea por lo menos por uno de los otros tres óxidos metálicos inductores de oxidación, si se utiliza el equivalente del ciclo de cochura de tres minutos y medio, indicado posteriormente. Por el contrario, a fin de que el cromo actúe solo como el único óxido inductor de oxidación, o bien se requerirá un ciclo de cochura más largo (por ejemplo el equivalente a un ciclo de cochura de cinco minutos en comparación con el ciclo de cochura de tres minutos y medio, indicado posteriormente) o bien se deberá cocer a una temperatura de 50 a 100°F (aprox., 30-55°C) más alta que las temperaturas indicadas posteriormente, con el ciclo de cochura equivalente de tres minutos y medio para una frita dada. - - - - -

20.

25.



1979

Así, por ejemplo, un esmalte vítreo que contenga 5 por ciento en peso de óxido de cobalto y 30 por ciento en peso de óxido de cromo proporcionará, según los siguientes procesos de ensayo, cualidades de oxidación de residuos muy superiores que un vidrio que contenga sólo 5 por ciento en peso de óxido de cobalto o 35 por ciento en peso de óxido de cromo como óxido metálico inductor de oxidación de los residuos si se emplean el ciclo y la temperatura normales de cocción. - - - - -

5.

10.

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

15.

20.

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

25.

Debe sobreentenderse que no hay límite superior medible del óxido inductor de oxidación, siendo el único requi-



sito el que haya bastantes componentes de formación del vidrio distintos para proporcionar un vidrio que sea trabajable y que tenga las cualidades generales de un esmalte de porcelana a las temperaturas convencionales de cochura. - - - -

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

EJEMPLO 1

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

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



Se derritió entonces la anterior mezcla a 2350°F (aprox., 1290°C), se enfrió (fritó) en agua fría y se secó en un secador a 200°F (aprox., 95°C), teniendo la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos: - - - - -

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

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

lino: - - - - -

	<u>% en peso</u>	
	Vidrio (Frita)	100
	Polytran FS (1)	1/2
	NaNO <sub>2</sub>	1/2
25.	Agua	45



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

10. Este esmalte se trituro a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc y entonces se esparció por pulverización sobre un substrato preparado adecuadamente con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado (1 pie cuadrado equivale, aproximadamente, a 0,093 m<sup>2</sup>). Entonces el esmalte se coció a 1450°F (aprox., 790°C) durante tres minutos hasta obtener una superficie mate y los esmaltes de esta invención se cocerán normalmente a temperaturas inferiores a los 1600°F (aprox., 870°C).

15.

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

20.

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

25.

30.



horno convencional que se halla en las anteriores aplicaciones para hornos, y que no contiene óxidos metálicos inductores de oxidación en las cantidades utilizadas en la frita de esta invención. - - - - -

- 5. Este ejemplo y los siguientes se valoraron por calentamiento a 390°F (aprox., 200°C) en la cual temperatura se dispuso una gota de cada uno de varios tipos de residuos de alimentos (manteca, grasa de carne y agua azucarada) sobre la muestra caliente con un cuentagotas. Las muestras de ensayo se calentaron entonces a 550°F (aprox., 290°C) durante dos horas. - - - - -

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

EJEMPLO 2

- 20. Se pesó la siguiente composición y se mezcló en un mezclador: - - - - -

Partes en peso

Ceniza de sosa	400
Nitrato sódico	137



Partes en peso

	Oxido de cobalto	1000
	Carbonato cálcico	1030
	Cuarzo	1036
5.	Oxido de zinc	226

La mezcla anterior se derritió entonces a 2350°F (aprox., 1290°C), se enfrió (fritó) en agua fría y se secó en un secador a 200°F (aprox., 95°C), teniendo la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos: - - - - -

10.

Porcentaje en peso de óxidos

	Na <sub>2</sub> O	9,4
	CaO	18,0
	SiO <sub>2</sub>	33,2
	ZnO	7,3
15.	CoO	32,1

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

% en peso

20.	Vidrio (frita)	100
	Polytran FS	1/2
	NaNO <sub>2</sub>	1/2
	Agua	45



5. Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc y se esparció por pulverización sobre un sustrato metálico adecuado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado, y entonces se coció a 1400°F (aprox., 760°C) durante tres minutos para obtener una superficie mate. - - - - -

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

EJEMPLO 3

15. Un vidrio de la siguiente composición de cochura en bruto se pesó y se mezcló intermitentemente en un mezclador:

	<u>Partes en peso</u>
	Ceniza de sosa 543
	Nitrato sódico 79
20.	Carbonato potásico 97
	Carbonato bórico 131
	Óxido de cobalto 1000
	Carbonato lítico 138
	Sílice 629
25.	Titania 318



Partes en peso

Litargirio	821
Oxido de antimonio	64

5. La mezcla se derritió entonces a 2200°F (aprox., 1205°C), durante cuarenta minutos, se enfrió en agua fría y se secó en un secador a 200°F (aprox., 95°C), teniendo la fritta resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos: - - - - -

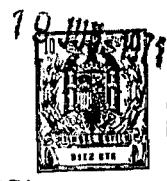
Porcentaje en peso de óxidos

10.	Na <sub>2</sub> O	10,1
	K <sub>2</sub> O	1,9
	TiO <sub>2</sub>	9,4
	Li <sub>2</sub> O	1,6
	BaO	2,9
15.	PbO	24,2
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9
	SiO <sub>2</sub>	18,5
	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,5

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

% en peso

Vidrio (fritta)	100
Arcilla	4



% en peso

	Bentonita	3/8
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/8
	Keltex (1)	1/16
5.	Alúmina	20
	Agua	55

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

10. Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc, luego se esparció por pulverización sobre un substrato adecuadamente preparado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado y luego se coció a 1450°F (aprox., 790°C) durante tres minutos, para obtener una superficie mate. -----

15. -----  
Como se ha indicado anteriormente, es deseable que los esmaltes de esta invención, para ser más eficaces, tengan un acabado superficial mate o semimate y las fritas de los Ejemplos 1 y 2 eran del tipo llamado "automateante". La frita del Ejemplo 3, por el contrario, será normalmente cocida a un brillo relativamente elevado y la inclusión de 20 por ciento en peso de alúmina en la adición del molino tiene el efecto de fomentar en el recubrimiento de esmalte final el grado requerido de mateado. -----

20. -----  
25. Las muestras se valoraron siguiendo el mismo proceso que en el Ejemplo 1. Al final del período de ensayo de dos



horas las muestras se enfriaron y se valoraron. El vidrio con el óxido de cobalto derretido en el mismo no tenía suciedad residual, mientras que las muestras del esmalte convencional y la norma de ensayo tenían residuos negros muy adheridos donde se les habían aplicado muestras de alimentos. - - - - -

5.

EJEMPLO 4

Para demostrar que un vidrio relativamente simple es susceptible de adaptarse a la práctica de esta invención se pesó y se mezcló en un mezclador la composición siguiente:

10.

Partes en peso

Carbonato bórico	520
Oxido de cobalto	1328
Acido bórico	730

15.

Este vidrio se derritió entonces a 2500°F (aprox., 1370°C) durante cincuenta minutos, se enfrió en agua fría y se secó en un secador a 200°F (aprox., 95°C), teniendo la fritta resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos: - - - - -

Porcentaje en peso de óxidos

20.

BaO	18
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19
CoO	63



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

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

10. Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc, luego se esparció por pulverización sobre un substrato adecuadamente preparado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado y luego se coció a 1500°F (aprox., 815°C) durante dos minutos para obtener una superficie mate.-

15. Estas muestras se valoraron utilizando el mismo proceso que en el Ejemplo 1. Después del ciclo de limpiado, el vidrio con el óxido de cobalto derretido en el mismo estaba substancialmente libre de suciedad residual, mientras que las muestras de esmalte convencional y la norma de ensayo tenían un depósito negro fuertemente adherido. - - - - -

EJEMPLO 5

20. Un vidrio mate con la siguiente composición se pesó y se mezcló en un mezclador: - - - - -

	<u>Partes en peso</u>
Bórax	135



Partes en peso

	Ceniza de sosa	192
	Carbonato potásico	238
	Carbonato bórico	66
5.	Dióxido de manganeso	280
	Blanco de alfarero	24
	Carbonato de litio	60
	Cuarzo en polvo	1000
	Oxido de zinc	119
10.	Tripolifosfato sódico	100
	Oxido de antimonio	203
	Titania	245

La mezcla se derritió entonces a 2350°F (aprox., 1290°C) durante cuarenta minutos, se enfrió en agua fría y se secó en un secador a 200°F (aprox., 95°C), teniendo la frita resultante la siguiente composición porcentual en peso de óxidos: - - - - -

Porcentaje en peso de óxidos

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,63
20.	Na <sub>2</sub> O	8,01
	K <sub>2</sub> O	6,64
	BaO	2,10
	CaO	0,54
	Li <sub>2</sub> O	0,99
25.	MnO <sub>2</sub>	10,00



Porcentaje en peso de óxidos

5.	$P_2O_5$	2,38
	$SiO_2$	41,37
	$TiO_2$	10,13
	ZnO	4,90
	$Sb_2O_5$	9,31

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

		<u>% en peso</u>
10.	Vidrio (frita)	100
	Polytran FS	1/2
	$NaNO_2$	1/2
	Agua	45

15. Este esmalte se molió a una finura de 10 gramos/malla 400/50 cc, luego se esparció sobre un substrato adecuadamente preparado con un peso de aplicación de 30 g/pie cuadrado y luego se coció a 1400°F (aprox., 760°C) durante tres minutos para obtener una superficie mate. - - - - -

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



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

TABLA II

Composición de la fritas en óxidos  
Partes en peso

		<u>% en peso</u>
10.	BaO	0-18
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-19
	CaO	0-18
	K <sub>2</sub> O	0-7
	Li <sub>2</sub> O	0-2
15.	Na <sub>2</sub> O	0-10
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-10
	SiO <sub>2</sub>	0-42
	TiO <sub>2</sub>	0-10
20.	ZnO	0-8
	PbO	0-24
	Oxidos metálicos (1) inductores de oxidación	10-63

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

(1) De cobalto, manganeso, cobre o cromo. - - - - -

19 JUN.



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

La capacidad de estos recubrimientos para oxidar

- 20. productos orgánicos es función del tiempo, la temperatura y el tipo de compuesto orgánico a oxidar. De manera general, por debajo de una temperatura de 350°F (aprox., 175°C) sólo puede obtenerse poca o ninguna oxidación eficaz. Se prevé que la temperatura límite superior de oxidación utilizando el recubrimiento obtenido según la invención esté cerca de 600°F
- 25. (aprox., 315°C). Esto proporciona la ventaja adicional de que, a esta temperatura, no se consideran necesarios dispositivos



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

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

10. proceso de oxidación. - - - - -

De los anteriores ejemplos de trabajo, excepto en cuanto que el porcentaje de óxido inductor de oxidación en la fritada puede reducirse por medio de componentes añadidos en la molienda, tales como la alúmina del Ejemplo 4, el porcentaje

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

Como se ha indicado anteriormente se ha hallado ahora que el tratamiento térmico de las fritadas obtenidas según esta invención durante un período de tiempo y a temperatura

20. mínima, como se describirá posteriormente, tiende muy inesperadamente a ampliar la gama de cocura del esmalte de porcelana, particularmente por disminución de su temperatura de madurado y/o a ampliar la gama en la cual se da la capacidad de

25. limpiado durante el uso. - - - - -

Se considera que ello es inesperado debido a que el



tratamiento térmico tiende normalmente a fomentar tanto la desvitrificación parcial como un aumento notorio de las características de refractariedad o la dureza (resistencia a la fusión). - - - - -

- 5.                    Respecto a esto, véase la patente norteamericana 2.920.971 concedida a S. D. Stookey, en la cual se afirma y se demuestra que el tratamiento térmico y la cristalización resultante (que es, de hecho, desvitrificación) hacen que el vidrio de Stookey sea altamente refractario como consecuencia directa de su tratamiento térmico. - - - - -

- 10.                    Completamente al contrario de las afirmaciones normales, como se demostrará en los ejemplos de trabajo indicados posteriormente, el tratamiento térmico de esta invención disminuye de alguna manera la temperatura a la que las fritas de esta invención madurarán, con la cochura, para convertirse en un recubrimiento satisfactorio de esmalte. - - - - -

- 15.                    La gama de cochura de un esmalte es la gama de temperaturas en la cual la frita, que se ha suspendido en una adición adecuada de molino, puede fundirse práctica y eficazmente para formar un recubrimiento vítreo liso y comercialmente aceptable sobre un substrato metálico. - - - - -

- 20.                    Por debajo del límite inferior de la gama de cochura, el esmalte no está suficientemente fundido, tiende a haber sufrido sólo una forma de sinterización incipiente y está falto de suficiente resistencia a los productos químicos y a



la abrasión para actuar como recubrimiento útil. - - - - -

- 5. Muy por encima del límite superior de la gama de co-  
chura, el delgado recubrimiento de esmalte de vidrio tiende a  
formar una costra muy desvitrificada así como desagradable y  
escoriácea sobre el metal de base. - - - - -

Por medio de la "gama de limpiabilidad" de un esmal-  
te, se designa la gama de temperatura en la cual puede espe-  
rarse razonablemente que un recubrimiento de esmalte autolim-  
piante eficaz actúe para oxidar residuos de alimentos. - - - -

- 10. Las gamas de cochura y de limpiabilidad utilizables  
según esta invención están determinadas por el uso de lo que  
se ha definido como "ensayo del rayado con aluminio" y ciclo  
de "limpiado de residuos". El ensayo del rayado con aluminio  
determina tanto el límite inferior de la gama práctica de co-  
chura del esmalte como el límite inferior de la limpiabilidad.

- 20. Como se halla implícito en su denominación, el "ensa-  
yo del rayado con aluminio" consiste en hacer simplemente una  
raya sobre el recubrimiento de esmalte con un trozo de alumi-  
nio metálico. La temperatura más baja de cochura del esmalte,  
a la que el aluminio metálico marcará el recubrimiento dejan-  
do algo del metal adherido al mismo, pero a la que el metal  
no abrasiona el recubrimiento mismo, se considera que es a la  
vez el límite inferior de la gama de cochura del esmalte y el  
límite inferior de limpiabilidad. - - - - -



Aunque puede producirse limpiado en un recubrimien-  
to cocido por debajo del límite inferior de cochura del recu-  
brimiento de esmalte, la falta de resistencia a la abrasión  
del recubrimiento impediría el uso de un recubrimiento cocido  
5. por debajo de este límite de modo que, en la práctica, el lí-  
mite inferior de limpiabilidad coincide entonces con la tempe-  
ratura más baja a la cual el esmalte puede cocerse para for-  
mar un recubrimiento resistente a la abrasión y útil. - - - -

El límite superior de la gama de limpiabilidad se  
10. determina por lo que se denomina ensayo de "limpiado de resi-  
duos", por medio del cual la muestra a ensayar se calienta a  
350°F (aprox., 175°C), temperatura de cocción de los hornos  
populares, en la cual una gota de cualquier aceite de cocina  
fácilmente adquirible se sitúa sobre la muestra caliente con  
15. un cuentagotas. La temperatura de la muestra de ensayo se ele-  
va entonces rápidamente a 550°F (aprox., 290°C) durante un pe-  
ríodo de dos horas. - - - - -

Al cabo de dos horas las muestras se enfrían y se  
valoran. Para los dos límites superiores, el de la gama de co-  
20. chura y el de limpiabilidad, se toma la temperatura más baja,  
superior en unos 150°F-250°F (aprox., 85-140°C) al límite in-  
ferior, en que la gota de aceite de cocina no se ha oxidado  
ni eliminado substancialmente. A los límites superiores de co-  
chura y de limpiabilidad el aceite de cocina permanece como  
25. un residuo negro, denominándose también el límite superior de  
limpiabilidad y de cochura, entonces, por convención, como



"temperatura de vidriado". - - - - -

5. Aunque no se pretende quedar limitado por la teoría que explica por qué, a algunas temperaturas substancialmente superiores al límite superior de la temperatura de cochura y de limpiabilidad, el esmalte ya no limpia, puede considerarse que, por encima de los límites superiores de temperatura, el recubrimiento vítreo empieza a deteriorarse, a densificarse y a perder su estructura burbújea, progresando la reacción con el metal de base más allá de los límites prácticos necesarios para garantizar una buena adherencia. De hecho, como resultado de la excesiva cochura, el vidrio tiende a perder sus características básicas como recubrimiento de esmalte de porcelana. - - - - -

10.

15. Entonces, por convención, tanto la gama de cochura como de limpiabilidad pueden definirse como permaneciendo dentro de los límites de temperatura establecidos por el rayado con aluminio y la temperatura de vidriado. Para demostrar la eficacia del nuevo tratamiento térmico de esta invención se prepararon fritas designadas con A y B a continuación, se molieron, se aplicaron y se cocieron por medio de las mismas técnicas generales que las indicadas anteriormente. Cada una de ellas tenía, respectivamente, la fórmula de óxidos indicada. - - - - -

20.

		<u>A</u>	<u>B</u>
25.	BaO	-	1,4
	B <sub>2</sub> O	3,0	3,1



	<u>A</u>	<u>B</u>	
	CaO	0,4	0,2
	K <sub>2</sub> O	5,4	5,6
	Li <sub>2</sub> O	0,8	0,8
5.	Na <sub>2</sub> O	1,8	3,8
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6	0,6
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,6	9,8
	SiO <sub>2</sub>	35,4	29,7
	TiO <sub>2</sub>	8,3	7,0
10.	ZnO	4,1	4,2
	MnO <sub>2</sub>	32,6	33,8
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	

Utilizando los procesos generales indicados anteriormente, se ensayaron fritas de la composición A por tratamiento térmico de tres de ellas como se indica en la Tabla IV siguiente y se compararon con una muestra normalizada no tratada con los resultados indicados. - - - - -

TABLA IV

<u>Ciclo de recalentamiento de la frita A</u>	<u>Marca con aluminio</u>	<u>Temperatura de vidriado</u>	<u>Gama de limpieza</u>
Norma - no tratada	1540°F (aprox., 838°C)	1630°F (aprox., 888°C)	90°F (aprox., 50°C)
1000°F (aprox., 540°C) - 60 h	1520°F (aprox., 827°C)	1610°F (aprox., 877°C)	90°F (aprox., 50°C)
1800°F (aprox., 980°C) - 15 min	1540°F (aprox., 838°C)	1630°F (aprox., 888°C)	90°F (aprox., 50°C)



De la anterior Tabla IV resultará fácilmente evidente que el tratamiento térmico de la frita a 1000°F (aprox., 540°C) durante 60 horas baja su límite inferior de gama de cocura de 1540°F (aprox., 838°C) a 1520°F (aprox., 827°C) al tiempo que mantiene una limpiabilidad igual a la de la norma.

5. A 1800°F (aprox., 980°C) durante 15 minutos, el tratamiento térmico era tan vigoroso que actuó substancialmente de la misma forma que la norma, tendiendo realmente dicho tratamiento térmico a refundir la frita eliminando por ello cualquier efecto benéfico que pudiera obtenerse a temperatura inferior.

10.

Se ensayó también la frita B utilizando procesos similares a los empleados para la frita A con el tratamiento térmico intermedio adicional de 1200°F (aprox., 650°C) durante 15 minutos, como se indica en la siguiente Tabla V. - - -

TABLA V

<u>Ciclo de recalentamiento de la frita B</u>	<u>Marca con aluminio</u>	<u>Temperatura de vidriado</u>	<u>Gama de limpiabilidad</u>
Norma - no tratada	1570°F (aprox., 855°C)	1630°F (aprox., 888°C)	60°F (aprox., 33°C)
1000°F (aprox., 540°C) - 60 h	1550°F (aprox., 844°C)	1630°F (aprox., 888°C)	80°F (aprox., 44°C)
1200°F (aprox., 650°C) - 15 min	1540°F (aprox., 838°C)	1630°F (aprox., 888°C)	90°F (aprox., 50°C)
1700°F (aprox., 925°C) - 15 min	1490°F (aprox., 810°C)	1630°F (aprox., 888°C)	140°F (aprox., 78°C)

15. A 1000°F (aprox., 540°C) durante 60 horas, similar



1971

mente a la frita A, la frita B experimentó una reducción de 20°F (aprox., 11°C) en el límite inferior de las gamas de cochura y de limpiabilidad y se amplió en total el intervalo en 20°F (aprox., 11°C) ó 33 1/3%. - - - - -

5. A 1200°F (aprox., 650°C) durante 15 minutos la mejora era aún más notable extendiendo la gama de limpiabilidad y de cochura en 50% a 90°F (aprox., 50°C) y disminuyendo el límite inferior de la gama de cochura en 30°F (aprox., 17°C). -

10. A 1700°F (aprox., 925°C) durante 15 minutos, la gama de limpiabilidad mejoró en el 100%, mientras que la temperatura de vidriado o límite superior permaneció idéntico a la de la norma, al tiempo que el límite inferior de la gama de cochura se redujo substancialmente de 1570°F (aprox., 855°C) a 1490°F (aprox., 810°C). - - - - -

15. En resumen, la esencia de esta invención reside en el tratamiento térmico de una frita de esmalte autolimpiante tal como la descrita aquí a una temperatura ambiente de aproximadamente 1000°F (aprox., 540°C) a aproximadamente 260°F (aprox., 144°C) por encima de la marcación con aluminio para la frita no tratada, para mejorar notoriamente las características de la gama de cochura y/o de limpiabilidad. - - - - -

20. Como se observará, cualquier instalación de esmalta do que pueda realizar una reducción sólo del límite inferior de temperatura de cochura, dejando aparte las consideraciones de limpiabilidad, obtiene una gran ventaja en tanto la dismi-



1971

nución de la temperatura normal de cochura de un horno de es-  
 maltado incluso en 10<sup>2</sup>F (aprox., 5<sup>o</sup>C), en un período de meses  
 de funcionamiento, proporciona un gran ahorro en gastos de  
 combustible así como un desgaste y un entretenimiento conside-  
 5. rablemente inferiores del utillaje por oxidación y choques  
 térmicos, junto con una menor tendencia del artículo metálico  
 de base que se esmalta a deformarse durante el proceso de co-  
 chura. - - - - -

Sin embargo, cuando en el caso de los esmaltes auto  
 10. limpiantes para revestimiento de horno se presenta la ventaja  
 adicional de una mayor gama de limpiabilidad, el producto fi-  
 nal se hace entonces mucho más adecuado y útil desde el punto  
 de vista del usuario que empleará el horno acabado para asar  
 o cocer. - - - - -

De las tablas anteriores se observará que, en últi-  
 15. mo extremo y de manera altamente inesperada, por alguna razón  
 desconocida sobre la gama de tratamiento térmico indicada,  
 contrariamente a las previsiones expuestas por Stookey, la  
 frita parece ser más suave, por lo menos desde el punto de  
 20. vista de temperatura de cochura, y el esmaltador es, en últi-  
 mo extremo, capaz de disminuir substancialmente la temperatu-  
 ra de cochura a la que hace madurar las fritas anteriores en  
 esmalte. - - - - -

Acompañando esta notable reducción de la temperatu-  
 25. ra de cochura, es frecuente que se dé la ventaja adicional de  
 por lo menos una gama igual o superior de limpiabilidad. - -



Incluso considerando que la gama de limpiabilidad quedara ligeramente perjudicada la reduccion de la temperatura de cochura del esmalte, por sí sola, sería suficiente para constituir una ventaja muy deseable. - - - - -

- 5. Como es bien conocido, los tratamientos térmicos de este tipo son función del tiempo y de la temperatura y, a medida que se elevara la temperatura desde el límite inferior de 1000°F (aprox., 540°C), se acortaría el requerido periodo de tiempo de 60 horas, aunque no siempre proporcionalmente. Así, se prevé que cuando el tratamiento térmico se describe como perteneciendo al tratamiento térmico de 1000°F (aprox., 540°C) a aproximadamente 250°F (aprox., 140°C) por encima de la marcación con aluminio de una fritta, durante 15 minutos a 60 horas, que el límite máximo de tiempo acompañe normalmente la temperatura mínima y viceversa. - - - - -
- 10.
- 15.

- 20. Sin embargo, los entendidos en la materia pueden determinar fácilmente, utilizando el proceso de ensayo indicado anteriormente, la temperatura y el tiempo óptimos de tratamiento térmico para cualquier composición de fritta dada. - - - - -

- 25. Aunque el tratamiento térmico revelado va acompañado de recalentamiento se prevé que, cuando la fritta se enfríe bruscamente haciendo pasar el vidrio fundido a través de rodillos refrigerados por agua, el tratamiento térmico



equivalente puede realizarse utilizando gran parte del calor retenido en la frita, inmediatamente por debajo de los rodillos de enfriado, eliminando los distintos medios de refrigeración por conducción y convección normalmente empleados. --

- 5. Aunque, para los fines de los hornos de gas convencionales autolimpiantes la gama de limpiabilidad de 350°F (aprox., 175°C) a 600°F (aprox., 315°C) cubre todas las gamas útiles, se prevé que, en tanto el recubrimiento de esmalte se cocure substancialmente por debajo de su límite superior, puedan utilizarse las temperaturas de horno superiores a 600°F (aprox., 315°C) para acelerar el autolimpiado. - - - -

- 10. Además, esta invención prevé también que el esmalte obtenido pueda utilizarse para oxidar hidrocarburos gaseosos a fin de reducir la contaminación del aire, de forma tal que se prevé la aplicación de la invención a varios componentes de sistemas de escape de combustión para automóviles o para motores de combustión interna, sin que deba entenderse que se queda limitado a estas aplicaciones. - - - - -

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

N O T A

- 20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus



territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

- 1.- Mejoras en los sistemas de recubrimiento de superficies, superficies susceptibles de ser sometidas a calentamiento, tales como hornos de cocina, elementos de escape de motores y similares, y, más particularmente mejoras en los
5. sistemas vítreos de esmalte de porcelana que tienen una superficie de mate a semimate capaz de oxidar residuos y/o compuestos orgánicos que queden y/o pasen en contacto con la misma
10. cuando ésta se halla calentada a una temperatura de por lo menos aproximadamente 350°F (aprox., 175°C), caracterizadas por que dicho sistema vítreo de esmalte de porcelana se forma a partir de una frita que tiene fundido homogéneamente por toda su masa por lo menos un óxido inductor de oxidación, elegido
15. del grupo formado por los óxidos de Co, Mn, Cu y Cr, en una cantidad, sólo o en combinación, que totaliza de aproximadamente 10 a 70 por ciento en peso de dicha frita, la cual frita ha sido tratada térmicamente por exposición de la misma a una temperatura ambiente de aproximadamente 1000°F (aprox.,
20. 540°C) a aproximadamente 250°F (aprox., 140°C) por encima de su punto de rayado con aluminio. - - - - -

- 2.- Mejoras en los sistemas de recubrimiento de superficies, superficies susceptibles de ser sometidas a calentamiento, tales como hornos de cocina, elementos de escape de
25. motores y similares, y, más particularmente mejoras en las

ME



- fritas de esmalte de porcelana susceptibles de ser aplicadas a un substrato metálico y cocidas sobre el mismo a una temperatura inferior a 1600°F (aprox., 870°C) en forma de un recubrimiento de esmalte de porcelana de mate a semimate capaz de oxidar residuos y/o compuestos orgánicos que queden y/o pasen en contacto con el mismo cuando éste se halla calentado a una temperatura de por lo menos aproximadamente 350°F (aprox., 175°C), caracterizadas porque dicha frita tiene fundido homogéneamente por toda su masa por lo menos un óxido inductor de oxidación, elegido del grupo formado por los óxidos de Co, Mn y Cu y, además, óxido de Cr inductor de oxidación, siendo la cantidad total combinada de óxidos inductores de oxidación del orden de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de dicha frita y siendo el porcentaje total en peso de dichos óxidos de Co, Mn y Cu, solos o en combinación, de por lo menos 5 por ciento en peso de dicha frita, la cual frita ha sido tratada térmicamente a una temperatura del orden de aproximadamente 1000°F (aprox., 540°C) a aproximadamente 250°F (aprox., 140°C) por encima de su punto de rayado con aluminio. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el óxido inductor de la oxidación está constituido por la combinación de por lo menos un óxido elegido del grupo formado por los óxidos de Co, Mn y Cu y, además, por el óxido de Cr, siendo el porcentaje total en peso de dichos óxidos de Co, Mn y Cu, solos o en combinación, de por lo menos 5 por ciento en peso de dicho sistema vítreo de esmalte

mc



de porcelana. - - - - -

4.- Mejoras según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizadas porque dicho óxido inductor de la oxidación se halla presente en dicha frita en una cantidad de aproximadamente 15 a aproximadamente 55 por ciento en peso. - - - - -

5.- Perfeccionamientos en la construcción de hornos y, más particularmente en la construcción de revestimientos metálicos de horno de cocina, caracterizados por dotar la superficie de trabajo del revestimiento de un sistema vítreo de esmalte de porcelana que tiene una superficie de mate a semimatte, capaz de oxidar residuos orgánicos que queden en contacto con la misma cuando ésta se halla calentada a una temperatura de aproximadamente 350°F (aprox., 175°C) a aproximadamente 500°F (aprox., 315°C), estando formado dicho sistema vítreo de esmalte de porcelana a partir de una frita que tiene fundido homogéneamente por toda su masa por lo menos un óxido inductor de oxidación, elegido del grupo formado por los óxidos de Co, Mn, Cu y Cr, en una cantidad, solos o en combinación, que totaliza de aproximadamente 10 a 70 por ciento en peso de dicha frita, la cual frita ha sido tratada térmicamente por exposición de la misma a una temperatura ambiente de aproximadamente 1000°F (aprox., 540°C) a aproximadamente 250°F (aprox., 140°C) por encima de su punto de rayado con aluminio.

6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque el óxido inductor de la oxidación está constituido por la combinación de por lo menos un óxido ele-

*McE*



gido del grupo formado por los óxidos de Co, Mn y Cu y, además, por el óxido de Cr, siendo el porcentaje total en peso de dichos óxidos de Co, Mn y Cu, solos o en combinación, de por lo menos 5 por ciento en peso de dicha frita vítrea. - - - - -

5. 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5 ó 6, caracterizados porque dicho óxido inductor de la oxidación se halla presente en dicha frita en una cantidad de aproximadamente 15 a aproximadamente 55 por ciento en peso. - - - - -

10. 8.- Método de fabricación de fritas, particularmente de fritas de esmalte de porcelana sin opacificado, susceptibles de ser fundidas sobre un substrato para formar un esmalte de porcelana, caracterizado por comprender las etapas de: - - - - -

15. a) fundir partidas de materias primas para la constitución de la frita, hasta que alcancen su estado fundido, - - - - -

b) enfriarlas bruscamente para que alcancen su estado fritado, - - - - -

20. c) someter dicha frita a un tratamiento térmico por exposición de la misma a una temperatura ambiente de aproximadamente 1000°F (aprox., 540°C) a aproximadamente 250°F (aprox., 140°C) por encima de su punto de rayado con aluminio. - - - - -

9.- "MEJORAS EN LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTO DE SU

MGE



PERFICIES, PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE HORNOS Y  
METODO DE FABRICACION DE FRITAS". - - - - -

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

BARCELONA, 19 JUN. 1971  
P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder  
Firmado: F. Cortijos

ac

mp/maf.