



cocción de tales composiciones de barnices y fundentes.

En particular, la invención concierne a composiciones de barnices y fundentes que son especialmente adecuadas para cocción sobre artículos cerámicos y, particularmente sobre tales artículos que llevan color o decoración con uno o mas pigmentos inorgánicos.

Un barniz se aplica tradicionalmente a la cerámica para mejorar su apariencia; para cerrar los poros de la superficie del artículo, haciéndolo así impermeable al agua y a otros líquidos y para facilitar su limpieza; y en el caso de artículos de color o decorados, para proteger los colores o las decoraciones de la abrasión y de los ataques por los ácidos y alcalis y algunos otros líquidos.

Métodos para decorados bajo cubierta de los artículos cerámicos, en los cuales un barniz es aplicado y cocido sobre el decorado previo, no barnizado, han sido practicados desde hace tiempo. Además, las llamadas calcomanías transferibles bajo cubierta son usadas a menudo para decorar el artículo antes de la aplicación del barniz. Un inconveniente de este proceso es que los barnices exentos de plomo, comúnmente usados para ello, necesitan ser cocidos a una temperatura relativamente alta y esto limita la "paleta", o gama de colores que puede ser empleada para la decoración, ya que varios pigmentos no resisten la alta temperatura de cocción.

Esta desventaja condujo al desarrollo de la decoración "sobre cubierta", en la cual un dibujo decorativo en colores o pigmentos cerámicos vitrificables es aplicado sobre la superficie exterior del artículo previa-

400828



- 3 -

mente barnizado, y cocido. Este dibujo es a menudo aplica-
do por medio de uno de los llamados "transferentes" "sobre-
cubierta" y los colores presentes en el dibujo contienen
generalmente vidrio pulverizado que se fundirá a una menor
5 temperatura que el barniz original al cual es aplicado el
dibujo. Como resultado, los colores son unidos entre si por
medio de y parcialmente cubiertos por vidrio fundente o fun-
dente después de la cocción. Si bien un dibujo cocido sobre
un artículo barnizado de esta forma resistirá un grado razo-
10 nable de despaste y raspadura, no resistirá con mucho éxi-
to a la repetida limpieza con fuertes detergentes, a los
cuales será sometido en las máquinas lavadoras o a la abra-
sión mecánica del uso.

En un intento de vencer este inconveniente,
15 algunos fabricantes han aplicado y cocido una cubierta de
barniz de bajo punto de fusión o un barniz de bajo punto de
fusión formado por coción de una frita compuesta y tritura-
ción del vidrio resultante para formar un barniz o fundente
sobre el dibujo en los artículos previamente barnizados. El
20 material de la frita o barniz usado, en esta forma puede ser
aplicado sobre el dibujo después de haber sido formado sobre
el artículo o puede formar una de las capas de una calcoma-
nía de tal forma que tanto el dibujo como el barniz o fun-
dente puede ser aplicado simultáneamente sobre el artículo

En esta descripción, el término frita se
25 refiere al material granulado o desmenizado obtenido al ver-
ter vidrio fundido en agua fría. Los términos barniz ó com-
posición de barniz, según su contexto, se refieren a una
frita que ha sido triturada y que puede contener o no com-



ponentes adicionales. El término barniz es usado también para designar la capa como vitrificada obtenida al cocer una composición de barniz sobre un artículo, El término "fundente" es también usado para describir el material a que nos hemos referido arriba, como un barniz o una composición de barniz.

Por barniz o fundente de "bajo punto de fusión" se entiende un barniz o fritta que tiene un punto de fusión mas bajo que el del barniz al cual ha sido aplicado el dibujo mismo, y por el uso de tal material, ha sido posible proteger los dibujos, muy efectivamente, contra la abrasión mecánica y el ataque por agentes químicos. Desgraciadamente los barnices de bajo punto de fusión empleados aqui, contienen a menudo una gran cantidad de plomo, como parte de su composición básica. Además, pueden contener metales extra pesados, tales como plomo añadido a ellos en forma de óxidos u otros componentes, ya que es generalmente deseable añadir a la composición barnizante, antes de la cocción, uno o mas óxidos metálicos que estarán presentes en los colores cerámicos usados en el dibujo, pero que también figurarán ó nó, en muy pequeñas cantidades, en la composición misma del barniz. Esto evita que tal o tales óxidos sean disueltos del pigmento por el barniz, durante la cocción y con ello evita que el pigmento sea dañado o destruido.

Se ha hecho patente recientemente que el fundente o barniz, además de preservar el carácter decorativo de un dibujo, protegiéndolo contra el ataque mecánico y químico, debe ser tal que, después de cocido sobre el artículo de cerámica decorado, por ejemplo, no exhiba el fenómeno llamado "liberación de metal" o que lo exhiba solo en



una proporción limitada. Por "liberación de metal" se entiende aquí y entodo el resio de esta descripción, el transferencia de ciertos metales, tales como plomo o cadmio, cinco, antimonio y similares, ya sea en estado elemental o combinado desde el diseño, via barniz, o desde el barniz mismo o desde ambos, a una bebida o a un alimento o a cualquier otro material que sea utilizado en la preparación, preservación o tratamiento de bebidas o alimentos, cuando se ponen en contacto con el barniz. El barniz o fundente que no presenta este fenómeno de "liberación de metal" o que lo hace solamente en cantidad limitada, se describe aquí, ya sea como barniz o fundente "exento de liberación de metal" o bien como barniz o fundente "resistente a la liberación de metal" respectivamente.

Es un objeto de esta invención el proveer una composición de frita y el proveer composiciones de barniz y fundente, especialmente aquellas últimas composiciones para uso en géneros decorados "sobre cubierta" que darán como resultado al cocer un barniz "exento de liberación" de metal" ó bien un barniz "resistente a la liberación de metal".

Según la invención, una composición de frita, que con la trituración, aplicación y cocción, producirá un barniz "exento de liberación de metal" o "resistente a la liberación de metal", como se ha descrito arriba, comprende 10 - 25 % peso de óxido de plomo, 10 - 25 % peso óxido de boro, 40 % peso óxido silicón, 1 - 5 % óxido de litio, 5 - 15 % óxido de aluminio, 1 - 5 % óxido de sodio y 1 - 7,5 % óxido de circonio.



La invención incluye también un barniz o fundente cuando ha sido formado mediante trituración y cocción de una composición de frita del tipo antes mencionado; un barniz formado por una frita tal y un barniz formado en un sustrato por cocción de una frita del tipo que acabamos de describir.

5

Hemos comprobado que, dentro de las escalas de composición arriba especificadas, existe, por lo menos, una composición de frita que produce un barniz o fundente extraordinariamente efectivo como "resistente a la liberación de metal". Un ejemplo de una composición tal (designada aquí como composición I) es la que contiene:

10

16,6	% peso de	Flu
15,7	" " "	B ₂ O ₃
51,1	" " "	SiO ₂
1,7	" " "	Li ₂ O
8,4	" " "	Al ₂ O ₃
2,8	" " "	Na ₂ O
3,7	" " "	ZrO ₂

15

Un barniz o fundente puede ser formado de la composición anterior mediante:

20

1.- fundiendo todos los componentes mezclados y manteniendo la fundición a 1200°C hasta que se aclare;

25

2. Vertiendo la fundición en agua;

3. moliendo las partículas de vidrio resultantes en un molino de bolas a un área de superficie de 6,000 - 12,000 cm² por gramo, secando el producto y pasándolo por un tamiz de 150 mallas B.S.

400828



- 7 -

Con el fin de comprobar la efectividad del barniz o fundente "resistente a la liberación de metal" formado desde una frita preparada de acuerdo con la descripción anterior, muestras de un barniz o fundente fueron aplicadas y después cocidas, sobre una serie de platos cerámicos barnizados de 10 pulgadas. Cada uno de estos platos llevaba una decoración sobre la superficie externa del sustrato barnizado y el barniz fundente fué aplicado de forma que cubriera la totalidad del dibujo. Al mismo tiempo que se cocía cada plato, un plato de control llevando el mismo dibujo, pero en este caso recubierto con un barniz fundente formado de un material de frita conocido, que tenía una composición detallada abajo, era también cocido bajo las mismas condiciones. La composición del barniz conocido era:

	<u>% peso</u>
PbO	63.0
B ₂ O ₃	5.1
SiO ₂	21.0
Li ₂ O	1.3
Al ₂ O ₃	3.4
TiO ₂	3.1
CaO	3.1
	<hr/>
	100.0

Ejemplo: En el siguiente ejemplo, las cantidades de Pb y Cd están expresadas en partes por millón.

A + barniz conocido	$\frac{Pb}{28.35}$	$\frac{Cd}{0.16}$
A + barniz inventivo	2.5	Nada detectado
B + barniz conocido	103.27	0.54
B + barniz inventivo	1.40	0.03
C + barniz conocido	1.69	Nada detectado
C + barniz inventivo	0.28	Nada



D + barniz conocido	27,5	4,51
B + barniz inventivo	3,92	0,39

Después de la cocción, cada plato fué so-

metido a una prueba para evaluar las propiedades de libe-

5 ración de plomo y cadmio del barniz y de la decoración .

Esto fué llevado a cabo llenando hasta el borde cada plato

con una solución de ácido acético al 4% y dejando el plato

durante 24 horas a temperatura ambiente y determinando des-

pués el contenido metálico de plomo y cadmio de la solución

10 Los resultados, expresados en partes por millón, de la solu-

ción de ácido acético, son indicados a continuación:

Los ejemplos A y B contenían en el dibujo amplias áreas de

un esmalte "sobrecubierta", coloreadas con pigmentos de co-

balto azul;

15 El ejemplo C contenía en el dibujo amplias áreas de un es-

malte sobre-cubierta coloreado con pigmento de óxido de hie-

rrro, y el ejemplo D contenía en el dibujo amplias áreas de

un esmalte sobre-cubierta coloreado con pigmento de cadmio

sulfo-selenido.

20 Como se verá por las anteriores cifras, la

cantidad de plomo extraído del barniz y/o del dibujo, fué

reducida bastante dramáticamente en cada ejemplo, en un ca-

so por un factor de ligeramente mas de 72.7 y en los otros

por factores desde ligeramente más de 6 a mas de 11. Nuta-

25 bles reducciones se obtuvieron también en la cantidad de cad-

mio extraído en tres de los ejemplos.

Estas cifras ilustran muy claramente la

efectividad de un barniz según la invención, para reducir

substancialmente los niveles de liberación de plomo y cad-



5 mio.

Extensas pruebas comparativas han sido emprendidas con el barniz/fundente (composición I y diversos bien conocidos barnices/fundentes con el fin de determinar cualquier mejora en el barniz/fundente según la invención sobre tales barnices/fundentes conocidos, no solamente respecto a la apariencia visual después de la cocción, sino también respecto a sus características exención de "liberación de metal" o "resistencia a la liberación de metal", tras comprobación en condiciones ácidas. Se pone de relieve nuevamente que un valor reducido de "liberación de metal" de un barniz o fundente, no debe ser obtenido a expensas de cambios de color en el dibujo o pérdida de resistencia a los ácidos o alcalis.

15 Se han llevado a cabo pruebas sobre un dibujo decorativo en el que fueron incorporados esmaltes naranja, azul y rojo, en comparación con idénticos dibujos, en los cuales se utilizó el barniz/fundente preferido en el párrafo 3 de la página 5, cocido sobre porcelana feldespática a 800°C, sobre una porcelana blanda inglesa, barnizada, a 780°C y sobre cerámica barnizada cocida a 720°C. Fueron hechas observaciones visuales sobre el dibujo decorativo después de la cocción, después de pruebas de alcalis y después de pruebas con solución de ácido acético al 4%, para la liberación de plomo y cadmio.

20 Los resultados obtenidos al comparar el barniz/fundente protector superpuesto, descrito de acuerdo con la invención, con otros cuatro barnices/fundentes bien conocidos en su composición, han demostrado que, cuando en



5 algunos casos se ha obtenido un valor de liberación de plomo y cadmio bajo ello se ha producido a expensas de cambios de color y/o pérdida de resistencia. Los resultados obtenidos con el barniz/fundente preferido, producido de acuerdo con esta invención, muestran que el color y el lustre de la superficie no es afectado en absoluto por la obtención de un bajo valor de liberación de plomo y cadmio, habiéndose obtenido estos resultados consistentemente en toda la serie de pruebas.

10 Otros ejemplos de composiciones de fritas y barniz que ilustran variaciones de porcentajes de los constituyentes de la fritas preferida a que nos hemos referido arriba, han sido preparados y probados en cuanto a sus propiedades físicas y a su efectividad, como barnices/fundentes superpuestos sobre dibujos formados de tres esmaltes sobrecubierta conocidos, que presentan relativamente unas altas características de "liberación de metal".

15 La tabla 1 siguiente muestra las variaciones de porcentaje de cuatro composiciones de fritas designadas 2,3,4 y 5, comparadas con la composición de fritas preferida designada con 1.

20 La tabla 2 muestra los resultados de las propiedades de liberación de plomo y cadmio de estos barnices fundentes, cuando son superpuestos sobre transferentes o calcomanías de decoración, incorporando los esmaltes sobrecubierta pigmentados, arriba mencionados. El examen de estos resultados demostró que la composición barniz/fundente que dió los mejores resultados en general es la composición preferida según se describe en la invención.

400828



TABLA I

Fórmula porcentaje (Variaciones de fundente o har
niz preferido)

	Fundente preferido(1)	Formulaciones			
		2	3	4	5
PbO	16.60	20.00	10.95	15.50	6.50
SiO ₂	51.10	51.25	50.60	53.00	44.05
B ₂ O ₃	15.70	15.50	20.80	16.30	12.30
Na ₂ O	2.80	1.65	3.80	1.50	6.75
Li ₂ O	1.70	1.60	2.28	2.10	1.35
BaO	-	-	-	-	8.55
Al ₂ O ₃	8.40	10.00	7.35	7.60	10.10
ZrO ₂	3.70	-	4.22	4.00	4.40
F ₂	-	-	-	-	6.00
	100%	100%	100%	100%	100%



TABLA II

Pruebas de liberación de Pb/Cd, usando barniz preferido y variaciones de formulación como barniz/fundente superpuesto sobre esmaltes conocidos de alto nivel de liberación de metal.

			Pb	Cd
Cadmio rojo		+ barniz preferido (1)	0.49	0.04
" "		+ formulación (2)	3.60	0.03
" "		+ " (3)	0.91	0.12
" "		+ " (4)	0.43	0.04
" "		+ " (5)	4.84	0.13
<hr/>				
Cromo/Cobalto/Antimonio				
" "	Verde	+ barniz preferido (1)	1.53	0.08
" "	"	+ formulación (2)	2.25	0.01
" "	"	+ " (3)	1.31	0.01
" "	"	+ " (4)	4.15	0.07
" "	"	+ " (5)	1.92	-
<hr/>				
Cobalto Silicato Azul		+ Barniz preferido (1)	47.04	0.10
" "	"	+ Formulación (2)	75.52	0.09
" "	"	+ " (3)	141.39	0.11
" "	"	+ " (4)	85.17	0.07
" "	"	+ " (5)	83.83	0.05



En adición a la composición de fritas ya especificada y del barniz/fundente formado de ella, la invención incluye también los artículos cerámicos y otros cuando provistos de una capa de barniz/fundente formada por coacción sobre ellos de tal composición de barniz/fundente, obtenida por trituración de la composición de fritas. La invención incluye también, además, los transparentes o calcomanías que incorporen al menos una capa formada de la composición de fritas o barniz/fundente ya especificada. Tales transparentes o calcomanías son convenientes para la aplicación simultánea a un substrato de barniz o a un substrato cerámico barnizado.

NOTA REIVINDICATORIA

En esta Patente de Invención se reivindica:

1.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado, caracterizado por la formación de una composición de fritas que comprende 10 - 25% peso óxido de plomo, 40 - 60 % peso óxido de silicón, 10 - 25 % óxido de boro 1 - 5 % óxido de litio, 5 - 15 % óxido de aluminio, 1 - 5 % óxido de sodio y 1 - 7,5 % óxido de circonio.

2.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado que incluye una composición de barniz o fundente adaptada, al cocer, para producir un barniz "exento de liberación de metal" o resistente a la liberación de metal" como definidas, que comprende - 10 - 25 % peso óxido de plomo, 40 - 60 % óxido de silicón, - 10 - 25 % óxido de boro, 1 - 5 % óxido de litio, 5 - 15 % óxido de aluminio. 1 - 5 % óxido de sodio y 1 - 7.5 % óxido de circonio.

3.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado, que incluye una composición de acuerdo con la reivindicación 2 y que comprende 10.5 - 20.0 % peso de óxido de

MCE



plomo, 50 - 53 % peso óxido de silicio, 15 - 21 % óxido de boro, 1,5 - 4,0 % óxido de sodio, 1,5 - 2,5 % óxido de litio y 3.5 - 4.5 % óxido de circonio, y 7 - 10 % óxido de aluminio.

5

4.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado, que incluye una composición de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende 16.6 % peso de óxido de plomo; 15.7 % peso de óxido de boro; 51.1 % peso de óxido de silicio; 1.7 % de óxido de litio; 8.4 % óxido de aluminio; 2.8 % óxido de sodio y 3.7 % óxido de circonio.

10

5.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado, que incluye un barniz, cuando es formado por cocción, de una composición de barniz como se ha reivindicado en la reivindicación 2, o 3, o 4.

15

6.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado que comprende la producción de la frita como se ha reivindicado en la reivindicación 1, incluyendo la mezcla de los componentes en las proporciones definidas en la reivindicación 1, ó 3 ó 4, fusión de los componentes mezclados, mantenimiento de dicha fusión a 1200°C hasta acleración, vertido de la fusión en agua, molturación de las partículas resultantes a una área de superficie de 6,000 - 12,000 cm² por gramo, secado del producto molido y paso del mismo por un tamiz de 150 mallas B.S.

20

25

7.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado que incluye la obtención de una cerámica u otro artículo o sustrato provisto de una capa de barniz formada por cocción sobre dicho sustrato, de una frita según se ha reivindicado en la reivindicación 1.

m/c



5 8.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado, que comprende el empleo de un transferente o calcomanía para aplicar un dibujo a un sustrato, que incluye, al menos, una capa formada de una composición barnizante según se ha reivindicado en las notas 2, 3 ó 4 y que pretenda al cocerla, formar un barniz superpuesto recubriendo el citado dibujo.

10 9.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado, que comprende el empleo de una composición de fritas substancialmente como se ha descrito, con referencia a los ejemplos.

15 10.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado que comprende el empleo de una composición de barniz/fundente, substancialmente como se ha descrito anteriormente y con referencia a los ejemplos.

20 11.- Procedimiento de fabricación de un barniz mejorado que incluye el método para producir una composición de fritas substancialmente como se ha descrito anteriormente. Y

25 12.- " PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN BARNIZ MEJORADO ", de conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

Esta memoria descriptiva consta de QUINCE -

MCE

400828



- 16 -

hojas escritas o mecanografiadas por una sola cara a
doble espacio.

Madrid 24 de Marzo 1972

Por autorización de la interesada

JOSE LOPEZ CORTES
P.F.

MLC