

404937

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

PATENTE DE INVENCION
 =====
 BR 5-Sp



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de revesti-
 mientos silícicos vitreos.

A1 404.937 750616 C03C 7/00

Solicitante BAYER RICKMANN GMBH, entidad alemana, residente en
 Koeln, República Federal Alemana.

.....

Int. Cl. C 23 D

La presente invención se refiere a revesti-
 mientos vitreos con propiedades promotoras de oxida-
 ción para objetos de metal, especialmente hierro.

Al asar, freir o grillar en el horno de asar
 5. de las cocinas se forman sedimentos de grasa, albúmina

404937

15 JUN 1954



- 2 -

y carbohidratos que son muy difíciles de eliminar con los métodos de limpieza usuales en el hogar. Por regla general llevan los tubos del horno un revestimiento de esmalte que con esta limpieza, principalmente mecánica, se dañan considerablemente. Sobre la superficie asperizada, dañada del esmalte se adhieren con mas firmeza las ulteriores sedimentaciones que se forman, de manera que éstas ya no se pueden eliminar totalmente. Los tubos del horno reciben así un aspecto antihigienico.

5.

10.

Sedimentaciones si bien de otra composición, pero con propiedades similares de desagradables se presentan en las instalaciones de gas de escape de los motores de combustión. Como aquí, por regla general, la eliminación de las sedimentaciones resinosas, carbonizadas, solo se logra en forma incompleta y - como ya se ha indicado - esto va unido a un daño de la base, no han faltado ensayos para sustituir la limpieza química o bien mecánica. Así se ofrecen, por ejemplo, cocinas, cuyo tubo de horno, después de su uso, se puede calentar a temperaturas de 500°C

15.

20.

y más. Se carbonizan así las sedimentaciones y se puede retirar. El gasto que implica este procedimiento es sin embargo considerable, máxima cuando los hogares han de ser muy bien aislados hacia el exterior. También se ha propuesto el enviar los gases de salida, que se forman al calentar, a una segunda cámara de combustión que está dotada de una superficie de eficacia catalítica. De esta manera se han de quemar totalmente los gases de salida y evitar así las molestias por el olor.

25.

30.

En un segundo procedimiento se evita la formación de sedimentaciones ya durante el empleo de horno. Las su-

404937



- 3 -

- perfiles de los tubos del horno se dotan de medios fomentadores de la oxidación que permiten la combustión de materiales orgánicos ya a temperaturas entre 200 y 300°C. Los catalizadores oxidicos se pueden aplicar bien sobre la superficie de un material soporte o ser encamadas en un revestimiento de esmalte. Los materiales de soporte se componen, por regla general, de materiales oxidicos con composición en forma de cerámica o de vidrio. Como sustancias de actividad catalítica se emplean bien metales, preferentemente metales nobles, u óxidos de metales. Así se conocen por ejemplo, revestimientos de esmalte que contienen un 10 a 70 % en peso de óxidos de metales. En la práctica se encuentran por regla general hasta un 20 % en peso del óxido de efecto catalítico, referido al peso total de la capa de esmalte terminada. Como sustancias de efecto catalítico se mencionaron los óxidos del cobalto, manganeso, cobre y cromo. Una desventaja económica considerable de los revestimientos oxidativos es el elevado contenido en óxido de metal. La característica común de todos los recubrimientos oxidativos es la generación de una superficie activa con gran aspereza, esto es, con una superficie específica considerablemente aumentada en comparación a la superficie lisa. Se trata por lo tanto de una transferencia de las experiencias que se conocen de la técnica de los procesos catalíticos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los esmaltes básicos para chapa de acero contiene como facilitador de la adhesión los óxidos de cobalto, níquel, manganeso o cobre. La cantidad total en estos óxidos rara vez sobrepasa, sin embargo, un valor de aproximadamente un 4 %. Es conocido que estos óxidos de adhesión

30.

15 JUL



5 en presencia de sulfuros en el esmalte pierden su efecto, según el grado de contenido de sulfuro, parcial o totalmente. Se supone que se forman los sulfuros de los metales de adhesión que ya no poseen las propiedades de los facilitadores de la adhesión.

10. La presente invención se refiere a mezclas en forma de vidrio para la obtención de revestimientos fomentadores de la oxidación sobre bases metálicas, preferentemente sobre chapa de acero, que contienen en una matriz, principalmente silicica, compuestos de metal pesado del cobalto, níquel, manganeso, cobre y/o hierro, caracterizadas porque en la mezcla los compuestos de metal pesado están contenidos en cantidades de aproximadamente un 0,3 a 6 % en peso, calculado como óxido, así como azufre en forma de sulfuro en cantidades de un 0,3 a un 7,5 % en peso, calculado como sulfuro de bario.

15. Sorprendentemente se ha descubierto que no se reduce el efecto catalítico de los óxidos de metal pesado en revestimientos vitreos con respecto a la combustión de vapores y sedimentaciones orgánicas, en presencia de los compuestos sulfuros sino que hasta se aumenta considerablemente. En comparación con el procedimiento hasta ahora conocido se puede reducir por lo tanto considerablemente el contenido en compuestos de metal pesado. Por 20. lo general son suficientes cantidades hasta un 5,0 % en peso, calculado como óxido, mayores cantidades no son perjudiciales, pero si son antieconómicas. El efecto catalítico óptimo de los metales pesados se desarrolla cuando la proporción atómica en la fritada entre estos metales pesados bivalentes y el azufre sulfúrico se encuentra entre 25. 30.

404937



- 5 -

1:0,8 a 1:1,2 con un contenido en óxido en el revestimiento (esmalte) terminado de aproximadamente un 3 a 6 % en peso.

5. Para la obtención de revestimientos vitreos con propiedades autolimpiadoras son adecuadas las fritas de la siguiente composición:

10. SiO_2 40,0 a 60,0 % en peso; B_2O_3 0 a 10 % en peso; Al_2O_3 0,5 a 7,5 % en peso; óxido alcalinos ($\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 10,0 a 25 % en peso, óxidos alcalino-térreos ($\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$) 5,0 a 27,0 % en peso; F^- 0 a 5,0 % en peso; S^{--} 0,3 a 3,0 % en peso; óxidos de metal pesado ($\text{FeO} + \text{CoO} + \text{NiO} + \text{MnO} + \text{CuO}$) 0,3 a 6,0 % en peso.

15. En forma conocida se logran obtener, mediante modificación de las materias primas dentro de la composición arriba indicada, revestimientos vitreos con las temperaturas de recocido y propiedades de adhesión deseadas para bases metálicas (esmaltes). Una característica esencial en la preparación de las fritas es la adición de compuestos sulfúricos o bien de compuestos del azufre que durante el proceso de recocido forman sulfuros. Es ventajoso, al fundir las fritas, cuidar de condiciones reductoras. Para evitar las pérdidas indeseadas de azufre por oxidación deberá contener la mezcla de materias primas la menor cantidad posible de componentes oxidantes. Ha demostrado ser especialmente favorable agregar a la mezcla de materias primas materias primas reductoras, tales como por ejemplo, polvo de carbón, para mantener todo el azufre en enlace sulfúrico o bien, al agregar azufre, transformarle en azufre sulfúrico. Además de azufre se pueden emplear todas las materias primas que sean adecuadas, durante el proceso de fusión, de formar

20.

25.

30.



5. con los demás componentes sulfuros y que por lo demás no perturben el desarrollo de la masa de revestimiento vitreo. Además de azufre elemental se pueden agregar, en forma sencilla, los sulfuros alcalino-térreos. Sin embargo también se pueden emplear sulfuros alcalinos o sulfuros de metal pesado.

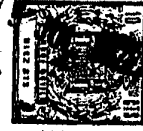
10. La obtención de las fritas se efectúa, por lo demás, con las materias primas usuales en la industria de los esmaltes a temperaturas de fusión de unos 1100 a 1400°C. Para su aplicación se molturan las fritas molturadas o escamadas en un molino con adición de arcilla, sales de ajuste y agua para formar la pasta. En el molino se agregan, además, hidrato de arcilla o bien óxido de aluminio en cantidades de un 5 a 30 % en peso, referido al peso total de la frita. Los óxidos de metal pesado se pueden agregar ventajosamente en parte también durante la preparación de la pasta. El aumento de la superficie de eficacia catalítica se logra mediante la adición del hidrato de arcilla o bien del óxido de aluminio. Se ha observado que los componentes oxidicos de la arcilla agregada al molino durante la molturación, así como el Al_2O_3 , al recocer con los componentes de las fritas forman una masa vitrea ampliamente homogénea.

25. La aplicación de la pasta sobre la base a revestir se efectúa según los métodos usuales por pulverización inmersión o riego. La temperatura de recocido depende de la composición de la frita y según la base. Por lo general se encuentra a temperaturas desde unos 780 a 850°C. Los objetos de chapa de acero o hierro se recubren preferentemente antes con un esmalte de base. Para ello son adecuados

30.

404937

- 7 -



los esmaltes de base que contienen óxidos adhesivos conocidos en la industria de los esmaltes.

Los ejemplos siguientes explican con más detalle el objeto de la invención.

5.

Ejemplo 1

De la frita con el análisis de la mezcla de partida:

	SiO ₂	47,63	Partes en peso	
	Al ₂ O ₃	2,88	"	"
10.	Na ₂ O	13,8	"	"
	K ₂ O	0,34	"	"
	CaO	26,80	"	"
	BaS	7,0	"	"
	CoO	0,9	"	"
15.	BaO	0,8	"	"
		100,15	Partes en peso	

(en la frita de arriba se puede sustituir el CoO por aproximadamente 1,2 partes en peso de CoS)

se prepara, después de mezclar en el molino con

20.

Frita I	100 partes
Arcilla	4,0 partes
Hidrato de Arcilla	30,0 partes
CoO	4,0 partes
Agua	65,0 partes

25.

una pasta que, por riego, se aplicó sobre una chapa de acero correspondientemente tratada en forma previa y dotada de esmalte de base. Después de secar y recocer a condiciones de recocido de esmalte normal a unos 800°C se obtiene un revestimiento que muestra la siguiente composición química.

30.

Revestimiento ejemplo 1

	SiO ₂	39,1	Partes en peso
	Al ₂ O ₃	18,8	" "
	Na ₂ O	10,9	" "
5.	K ₂ O	0,3	" "
	CaO	21,2	" "
	BaO	5,5	" "
	CoO	3,9	" "
	S ⁻⁻⁻	0,6	" "
10.		100,3	Partes en peso

Ejemplo 2

De la fritada con la composición de la mezcla de partida

	SiO ₂	39,1	Partes en peso
15.	Al ₂ O ₃	18,8	" "
	Na ₂ O	10,9	" "
	K ₂ O	0,34	" "
	CaO	26,80	" "
	BaS	7,0	" "
20.	NiO	0,9	" "
	BaO	0,8	" "
		104,64	Partes en peso

se preparó después de mezclar con la misma mezcla en el molino, como en el ejemplo 1 una pasta y se aplicó sobre bases preparadas. Se obtuvieron buenos resultados también al cambiar el NiO por 1,2 partes en peso de NiS.

La composición del revestimiento obtenido, después de recocer a las mismas temperaturas como en el ejemplo 1, es entonces como sigue:

30.

404937

15 JUL



- 9 -

	SiO ₂	39,1	Partes en peso
	Al ₂ O ₃	18,8	" "
	Na ₂ O	10,9	" "
	K ₂ O	0,3	" "
5.	CaO	21,2	" "
	BaO	5,5	" "
	CoO	3,16	" "
	NiO	0,72	" "
	S ⁻	0,6	" "
10.		<hr/> 100,28 Partes en peso	

Ejemplo 3

Con la fritada según la siguiente composición de la mezcla de partida

	SiO ₂	49,2	Partes en peso
15.	Al ₂ O	2,8	" "
	Na ₂ O	13,3	" "
	K ₂ O	0,33	" "
	CaO	25,8	" "
	BaS	6,8	" "
20.	MnO ₂	1,3	" "
	BaO	0,8	" "
		<hr/> 100,33 Partes en peso	

se prepara una pasta según el ejemplo 1 y 2 y está se elabora, como allí se ha indicado, y se aplica sobre una base de chapa de acero. Se logran muy buenos resultados también si el MnO se sustituye por 1,3 partes en peso de MnS. Da después de recocer un revestimiento con la siguiente composición:

	SiO ₂	40,3	Partes en peso
30.	Al ₂ O ₃	18,6	" "

404937



- 10 -

Na ₂ O	10,5	Partes en peso
K ₂ O	0,3	" "
CaO	20,4	" "
BaO	5,4	" "
MnO ₂	1,0	" "
CoO	3,2	" "
S ⁻⁻⁻	0,9	" "
	<hr/>	
	99,6	Partes en peso

Ejemplo 4

Según el ejemplo 1 se preparó una frita con la siguiente análisis oxidico de los productos de partida:

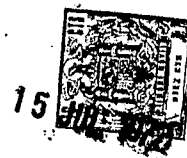
SiO	50,4	Partes en peso
Al ₂ O ₃	2,7	" "
Na ₂ O	13,0	" "
K ₂ O	0,3	" "
CaO	25,3	" "
BaS	6,6	" "
CoO	0,9	" "
BaO	0,75	" "
	<hr/>	
	99,95	Partes en peso

Ejemplo 5

Según el ejemplo 1 se preparó una frita cuya mezcla de materias primas tenía el siguiente análisis (calculado como óxidos)

SiO ₂	58,5	partes en peso
Al ₂ O ₃	6,8	" "
Na ₂ O	15,9	" "
K ₂ O	3,4	" "
BaO	2,8	" "
FeO	1,1	" "

404937



- 11 -

CaO	6,9	Partes en peso
S ⁻⁻⁻	1,0	"
F ⁻	3,4	"
	<hr/>	
	99,8	Partes en peso

5. Mediante mezcla en el molino como en el ejemplo 1 se obtiene así un revestimiento de esmalte de la siguiente composición

	SiO ₂	47,2	partes en peso
	Al ₂ O ₃	21,7	"
10.	Na ₂ O	12,5	"
	K ₂ O	2,7	"
	BaO	2,2	"
	FeO	0,8	"
	CaO	5,4	"
15.	S ⁻⁻⁻	0,8	"
	CeO	3,5	"
	F ⁻	2,7	"
		<hr/>	
		99,5	Partes en peso

Ejemplo 6

20. Según el ejemplo 1 se preparó la siguiente mezcla de materias primas para una fritada:

	SiO ₂	49,5	Partes en peso
	Al ₂ O ₃	2,8	"
	K ₂ O	8,0	"
25.	Na ₂ O	12,2	"
	BaO	9,9	"
	CaO	4,4	"
	B ₂ O ₃	7,0	"
	ZrO ₂	1,1	"
30.	FeO	1,1	"



- 12 -

S	1,0 Partes en peso
F ⁻	3,0 " "
	<hr/>
	100,0 Partes en peso

5. Después de mezclar en el molino según el ejemplo 1 con un contenido de óxido de cobalto algo mayor (4,9 partes/100 partes de fritita) se obtiene un revestimiento de la siguiente composición:

	SiO ₂	39,6 Partes en peso
	Al ₂ O ₃	19,9 " "
10.	Na ₂ O	9,4 " "
	K ₂ O	6,2 " "
	BaO	7,6 " "
	CaO	3,3 " "
	B ₂ O ₃	5,4 " "
15.	ZrO ₂	0,9 " "
	FeO	0,9 " "
	CoO	3,8 " "
	S ⁻	0,8 " "
	F ⁻	2,2 " "
		<hr/>
20.		100,0 Partes en peso

- Los revestimientos obtenidos según los ejemplos 1 - 6 después de recocer sobre chapas dotadas de esmalte de base poseen esta aspereza de un papel esmeril fino hasta medio y muestran escalonamientos de color desde gris oscuro, a través de negro-gris, hasta negro.

25. La considerable porosidad de los revestimientos se puede apreciar en el hecho de que las gotas de un líquido aplicadas son ávidamente absorbidas.

- El efecto de limpieza de las capas de esmalte conforme a los ejemplos dados se comprobó y evaluó de la manera siguiente:

- 30.

404937

15 JUL 1972



- 13 -

Chapas de 10 x 10 cm se esmaltaron como se ha descrito. Estas chapas se untaron después de calentar a 200°C mediante una brocha con aceites comestibles usuales en el mercado o bien grasas alimenticias fundidas. Después se calentaron las chapas a 250 - 300°C durante 1 a 2 horas.

5.

Después de calentar se enfriaron las chapas y se enjuiciaron según la siguiente escala:

La chapa o bien la capa de esmalte no muestra en el lugar untado ninguna descoloreación, manchas o residuos:

10.

Calificación "muy buena".

El esmalte muestra en los lugares untados un decolorado o bien una señal de borde casi imperceptibles: Calificación "buena".

15.

El esmalte muestra ligeros decolorados y bordes apreciablemente desarrollados: Calificación "satisfactoria".

El esmalte está en los lugares untados mas oscuro y se aprecian residuos no brillantes, fáciles de eliminar mecánicamente: Calificación "suficiente".

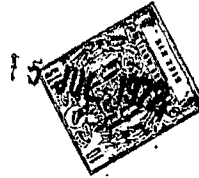
20.

El esmalte está en los lugares untados fuertemente decolorado y muestra residuos con brillo graso que mecánicamente son difíciles o imposibles de retirar: Calificación "insuficiente".

25.

Los esmaltes untados hubieron de mostrar después de 10 ensayos como mínimo el resultado calificado como "satisfactorio" para poder ser considerados como útiles.

Los esmaltes de los ejemplos 1 a 6 se sometieron como mínimo a 12 ensayos y mostraron el resultado calificado como "muy bueno" hasta "satisfactorio".

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 21 35 835.0 de 17 de Julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 LA OBTENCION DE REVESTIMIENTOS SILICICOS VITREOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de revestimientos vitreos, con propiedades promotoras de oxidación, sobre bases metálicas, preferentemente sobre chapa de acero, caracterizado porque comprende, en primer lugar, formar una pasta que contiene una frita compuesta por una matriz preferentemente silícica, compuestos de metal pesado del cobalto, níquel, manganeso, cobre y/o hierro, estando contenidos dichos compuestos de metal pesado en cantidades de un 0,3 hasta un 6,0 % en peso, calculado como óxidos, así como azufre en forma de sulfuro en cantidad de un 0,3 hasta un 7,5% en peso, calculado como sulfuro de bario, y arcilla en una cantidad comprendida entre 0 y 8 % en peso, óxido de aluminio y/o hidroxido de aluminio en una cantidad comprendida entre 5 y 30.% en peso, calculada como Al_2O_3 , aplicar dicha pasta sobre la base metálica y, en último lugar, recocer la

404937

15 JUL. 1972



- 15 -

pasta así formada sobre dicha base metálica.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha pasta se forma con un 4,0 a 60,0 % en peso de SiO_2 , un 0 a un 10 % en peso de B_2O_3 , un 0,5 a un 7,5 % en peso de Al_2O_3 , un 10,0 a un 25 % en peso de óxidos alcalinos, un 5,0 a un 27,0 % en peso de óxidos alcalino-terreos, un 0 a un 5,0 % en peso de fluor, un 0,3 a un 3,0 % en peso de azufre sulfúrico y un 0,3 a un 6,0 % en peso de óxidos de metales pesados.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pasta se forma con un 3 a un 6 % en peso de óxido de metal y un 5 a un 30 % en peso de óxido de aluminio, referido al peso total de la frita.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte de los óxidos de metal pesado se adiciona en el momento de preparar la pasta.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base metálica se reviste con un esmalte de base antes de la formación del revestimiento silíceo vítreo.
25. 6.- Procedimiento para la obtención de revestimientos silíceos vítreos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 JUL. 1972

Madrid,

BAYER RICKMANN GMBH.

L. GÓMEZ ACEBO Y MOJER

Abogados y Gestores