

P.- 59.064

Case 348 54 ENE. 1975

432438

MEMORIA DESCRIPTIVA

CO3C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de BRITISH TITAN LIMITED

entidad británica

establecida en Haverton Hill Road, Billingham, Teesside,
Inglaterra

por: "METODO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION PARA VIDRIAR"

(Clase Internacional CO4b)

21.12.74

- 1 -

19 MAYO 1976

CONFIRMADA

La presente invención se refiere a artículos, y particularmente a artículos cerámicos vidriados que tienen un vidriado que tiene un acabado satinado o de semibrillo.

5 Según la presente invención, un artículo cerámico tiene una superficie vidriada en la que el vidriado comprende dióxido de titanio, al menos parte del cual está en forma de un titanato metálico o de un titanato silicato metálico, y donde el vidriado tiene un brillo de 9 a 10 55 unidades a 45°, según se define más adelante.

 También según la presente invención, una composición para vidriar comprende una mezcla de una fritta finamente dividida y una sílice cristalina sin fritar, junto con agua, donde dicha fritta comprende sílice, dióxido de titanio, uno o más óxidos de metal alcalino, alúmina, 15 y una fuente de estroncio, calcio o magnesio.

 También según la invención, un método para producir una composición para vidriar comprende mezclar entre sí dióxido de titanio, sílice, alúmina, una fuente de 20 un metal alcalino y una fuente de estroncio, calcio o magnesio, calentar la mezcla así obtenida hasta que se forme un vidrio homogéneo, enfriar rápidamente la mezcla calentada para formar una fritta, moler la fritta, y añadir a la fritta agua y una cantidad adicional de sílice para proporcionar una composición para vidriar que tenga la consisten 25

cia deseada.

La presente invención proporciona un artículo cerámico vidriado en el que el vidriado contiene dióxido de titanio en forma de un titanato o un titanosilicato. Generalmente, el titanato o el titanosilicato está presente en un titanato o titanosilicato de estroncio, calcio o magnesio. Se cree que éste se forma durante el tratamiento térmico del artículo cerámico a una temperatura elevada, para madurar el vidriado. El vidriado tiene un acabado satinado o de semibrillo, y éste se define como aquel que tiene un brillo de 9 a 55 unidades a 45°, según se define más adelante.

El método concreto empleado para la manufactura de la composición para vidriar, a aplicar al artículo cerámico, es el de emplear una técnica de semifritado. En esta técnica se prepara una composición mezclando entre sí una fuente de sílice cristalina en cantidad menor que la deseada para las composiciones finales para vidriar, dióxido de titanio, una fuente de un metal alcalino, alúmina, y una fuente de estroncio, calcio o magnesio. Luego se calienta la mezcla a una temperatura elevada, para preparar un vidrio homogéneo. Este vidrio se enfría rápidamente para producir una frita, que luego se muele y se mezcla con sílice cristalina en cantidad tal que la composición final contenga la cantidad deseada de sílice. En esta etapa se añade agua a

la composición, para producir una composición de pasta de la consistencia deseada. Esta composición para vidriar se aplica luego al artículo cerámico.

5 La frita, antes de mezclar con el suministro adicional de sílice cristalina, contendrá usualmente sílice (SiO_2) en cantidad de 25 a 55% en moles, dióxido de titanio (TiO_2) en cantidad de 7 a 20% en moles, metal alcalino (M_2O) en cantidad de 10 a 25% en moles, y estroncio, calcio o magnesio (como óxido) en cantidad de 5 a 15% en moles. Deseablemente, la frita contiene también óxido de boro (B_2O_3) en cantidad de 3 a 10% en moles. Usualmente hay alúmina (Al_2O_3) presente, en cantidad de 5 a 15% en moles.

15 La composición usada para preparar la frita se obtiene mezclando los ingredientes deseados en las proporciones deseadas. Se puede usar una o más fuentes de metal alcalino, y las fuentes típicas son sales sódicas o sales potásicas tales como nitrato sódico, carbonato sódico, nitrato potásico o carbonato potásico. La alúmina se añade usualmente como óxido de aluminio hidratado. La fuente de estroncio, calcio o magnesio puede ser cualquier fuente adecuada, tal como una sal inorgánica, y son sales típicas los nitratos o carbonatos. El boro se añadirá usualmente a la mezcla en forma de bórax hidratado.

25 La sílice que se usa para preparar la frita

y como aditivo adicional es cualquier fuente cristalina adecuada de sílice, tal como cuarzo o pedernal. La sílice, usualmente, habrá sido molida previamente por un procedimiento de molienda en húmedo, antes de mezclarla con otros ingredientes.

5

El dióxido de titanio que se mezcla con la sílice y demás ingredientes puede ser cualquier forma de dióxido de titanio, tal como dióxido de titanio para pigmento, pero es preferible usar dióxido de titanio granular que tenga un tamaño sustancialmente mayor que en la forma para pigmento. Típicamente, el dióxido de titanio granular tiene un tamaño comprendido entre 10 micras y 850 micras. Se puede emplear las formas rutilo o anatasa del dióxido de titanio, y usualmente se prefiere usar una fuente de dióxido de titanio que contenga al menos 95% en peso de TiO_2 .

10

15

Tras mezclar la composición a usar para la manufactura de la fritada, la composición se calienta en un horno a una temperatura de hasta aproximadamente 1400°C, y usualmente no menor que 1150°C, hasta que se forme un vidrio homogéneo. La naturaleza del vidrio se puede ensayar tomando a intervalos hebras de vidrio del fundido, y examinándolas visualmente al microscopio, para ver si el producto es homogéneo o no. Usualmente, el tiempo que se necesita calentar para producir el vidrio homogéneo será de 30

20

25

minutos a 2 horas, pero eso depende de la temperatura con
creta a la que se caliente la composición, y de la propia
composición.

5 Cuando se ha formado un vidrio homogéneo,
la mezcla se retira de la fuente de calor y se enfría rápi
damente. Esto se puede efectuar enfriando rápidamente la
mezcla con agua o aire, para formar un material friable co
nocido como frita.

10 La frita así obtenida se muele luego, en es
tado húmedo o seco, hasta que se obtiene el tamaño de par-
tícula final deseado. El periodo de tiempo requerido para
moler la frita dependerá de la eficacia del aparato de mo-
lienda y del tamaño de partícula deseado que se requiera.
Luego se añade a la frita molida la cantidad adicional de
15 sílice cristalina, junto con agua, y se muele esto durante
otro periodo, hasta que se obtenga una composición para vi
driar de la consistencia requerida. Como es bien sabido, el
tamaño de partícula de la frita de la composición para vi-
driar no ha de ser demasiado pequeño, ya que de lo contra-
20 rio el artículo cerámico vidriado final producido podría
tener desgarramientos u otras imperfecciones en el vidria-
do.

Usualmente, la cantidad de sílice adicional
añadida en esta etapa es tal que el contenido de sílice en
25 la composición final para vidriar se aumenta en 5 a 28% en

peso, en relación al contenido de sílice en la frita. A menudo se desea añadir a la composición para vidriar, con la sílice adicional, una cantidad de arcilla en cantidad de 2,5 a 7,5% en peso, basado en el contenido de sólidos en la composición para vidriar.

La composición para vidriar así obtenida tiene una consistencia cremosa que se puede modificar antes de la aplicación a un artículo cerámico, según qué método se haya de usar para la aplicación del vidriado. El vidriado se puede aplicar al artículo por pulverización o inmersión, y usualmente, cuando el artículo se ha de sumergir en la composición para vidriar, esta se diluirá por adición de una cantidad adicional de agua. Antes de calcinar, si se desea, se puede aplicar una o más capas de la composición para vidriar al artículo cerámico.

Tras la aplicación al artículo cerámico, el vidriado se calcina o madura térmicamente por calentamiento a una temperatura de 950°C a 1200°C durante un tiempo de 30 minutos a 6 horas, para producir el producto vidriado deseado. La calcinación del artículo vidriado implica el calentamiento del artículo lentamente hasta la temperatura de calcinación deseada, seguido por lento enfriamiento tras calentar durante el tiempo apropiado para madurar el vidriado.

Cualquier tipo de artículo cerámico puede

ser tratado con la composición para vidriar según la presente invención, siendo artículos típicos los azulejos ce râmicos, artículos cerâmicos de mesa, y otros productos decorativos o útiles.

5 El artículo vidriado tiene un acabado sati nado o de semibrillo. De hecho, el brillo tiene un valor de 9 a 55 unidades cuando se mide según un ángulo de 45°, según se define más adelante. Dentro de los límites de la invención se puede obtener de una composición dada una gamma de brillos, variando la proporción entre sílice en la 10 fritada de base y sílice añadida durante la molienda. El mayor brillo se obtiene cuando la proporción entre sílice fritada/de adición al molino es máxima; a la inversa, el menor brillo se obtiene cuando la proporción entre sílice 15 fritada/de adición al molino es mínima. También dentro de los límites de la invención, la adición progresiva de sílice como adición al molino, a una fritada de base de composición constante, produce un progresivo aumento del brillo del vidriado calcinado, dando así un medio adicional 20 de ajuste del brillo.

La presente invención emplea una composición para la manufactura de una fritada que se puede fundir fácilmente. El método produce un artículo vidriado de brillo predecible, y el artículo tiene buena blacura y opacidad cuando no se añaden ingredientes colorantes al vidria- 25

do. El artículo acabado está exento de plomo, y por tanto no hay peligro de desprendimiento de plomo del artículo vidriado cuando se usa como artículo de mesa.

5 El artículo vidriado obtenido según la presente invención tiene un brillo de 9 a 55 unidades a 45°, cuando se mide iluminando el artículo con un rayo de luz que choca con la superficie vidriada del artículo según un ángulo de 45° respecto a la horizontal, y midiendo la cantidad de luz reflejada mediante un medidor de brillo
10 montado para que recoja la luz reflejada según un ángulo de 90° respecto a la luz incidente. El coeficiente del brillo se da como valor comparativo con la lectura obtenida cuando se usa una hoja de vitrolita negra como patrón, que se define para los fines de la invención como poseedor de
15 un coeficiente de brillo de 99 unidades, cuando se mide bajo esas condiciones. Si se desea, se puede emplear cualquier tipo de medidor de brillo, con tal de que se calibre inicialmente usando la hoja de vitrolita negra. Para efectuar la determinación, la superficie de brillo a ensayar
20 se monta horizontalmente.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo I

25 Se preparó una composición A de base a partir de los siguientes ingredientes:

	<u>Partes en peso</u>
	Dióxido de titanio anatasa granular 10,05
	Cuarzo molido en agua 22,15
	Bórax hidratado 11,55
5	Nitrato sódico 7,45
	Carbonato sódico 6,08
	Nitrato potásico 14,95
	Hidróxido de aluminio 18,16
	Carbonato de magnesio 9,58
10	-----
	<u>Total</u> : 99,97

Se prepararon 800 gramos de la composición A de base mezclando durante 20 minutos los ingredientes requeridos, en un molino de accionamiento extremo. Luego se transfirió la mezcla a un horno de crisol que había sido precalentado hasta 1250°C, y se calentó la mezcla a esa temperatura hasta que se formó un vidrio homogéneo. Este se ensayó retirando a intervalos de tiempo finas hebras de la mezcla del fundido, y examinando las hebras solidificadas.

El fundido A así obtenido se enfrió luego rápidamente con agua fría, para producir una frita A de base que se secó en un horno a una temperatura de 100°C.

La frita A de base tenía la siguiente composición:

sición:

		<u>% en peso</u>	<u>% en moles</u>
	SiO ₂	32,60	37,20
	TiO ₂	14,80	12,71
5	Na ₂ O	12,00	13,27
	K ₂ O	10,22	7,44
	B ₂ O ₃	6,21	6,11
	Al ₂ O ₃	17,50	11,80
	MgO	6,74	11,47
		-----	-----
10	Total :	100,07	100,00
		-----	-----

La frita A de base así obtenida se molió luego durante 16 horas en el molino de bolas provisto de bolas cerámicas, y la frita A de base pulverizada así obtenida se tamizó para eliminar las partículas sin moler. Luego se añadieron a la frita A de base pulverizada molida 42,9 partes de cuarzo molido en agua y 7,15 partes en peso de arcilla plástica por cada 100 partes de frita A molida. Se añadió agua, y la composición A para vidriar así obtenida se molió durante un periodo adicional de 2 horas en el molino de bolas. La cantidad de agua añadida fué la suficiente para producir una pasta A, o la composición A para vidriar de consistencia cremosa.

La pasta A producida fué tamizada a través de un tamiz de 0,142 mm de abertura, y la composición A

para vidriar se almacenó hasta que fué requerida para su uso.

Cierta cantidad de la composición A para vidriar se diluyó con agua hasta un contenido total de sólidos del 50%, y se sumergió en la composición un cierto número de azulejos cerámicos sin vidriar que tenían un tamaño de aproximadamente 110 x 55 x 4 mm. Los azulejos sin vidriar eran relativamente porosos, y una sola inmersión fué suficiente para proporcionar un revestimiento adecuado de la composición A para vidriar. Los azulejos tratados se secaron suavemente durante la noche a una temperatura de aproximadamente 40°C, y luego se cargaron en un horno de mufla eléctrico frío. La temperatura de los azulejos se elevó durante un periodo de 3 a 4 horas hasta la temperatura de maduración, de 960°C, y se mantuvieron a esa temperatura durante 3 horas. Se apagó el horno, y se dejaron enfriar los azulejos en el horno durante 16 horas.

Otros azulejos revestidos fueron tratados térmicamente por un método similar, a temperaturas de 1000°C y 1050°C.

Para fines de comparación, se preparó una composición testigo según la fórmula siguiente:

25

21.12.74

	<u>Partes en peso</u>
	Dióxido de titanio granular 7,57
	Cuarzo molido en agua 38,60
	Bórax hidratado 8,67
5	Nitrato sódico 13,00
	Nitrato potásico 11,30
	Hidróxido de aluminio 13,72
	Carbonato de magnesio 7,23

	Total : 100,09
10	-----

Los ingredientes se mezclaron y calentaron para producir una frita testigo, por el método descrito para la manufactura de la frita A de base. Se preparó una composición testigo para vidriar, de manera similar a la descrita para la composición A, salvo en que a 100 partes en peso de la frita se añadieron 5,0 partes en peso de arcilla plástica sin más cuarzo molido en agua. Se añadió agua como se ha descrito anteriormente. Luego se prepararon azulejos vidriados.

Tanto la composición A para vidriar como la composición testigo tienen la composición siguiente, difiriendo solo el vidriado A del testigo por la forma de incorporación de parte de la sílice.

25

	<u>% en peso</u>	<u>% en moles</u>	
5	SiO ₂	52,85	58,20
	TiO ₂	9,93	8,22
	Na ₂ O	8,05	8,57
	K ₂ O	6,86	4,81
	B ₂ O ₃	4,17	3,96
	Al ₂ O ₃	13,63	8,83
	MgO	4,53	7,43
		-----	-----
10	Total :	100,02	100,02
		-----	-----

Ambos tipos de azulejos se ensayaron para determinar su color, brillo y % de lustre, como sigue:

Color

15 El color del vidriado sobre los azulejos a ensayar se midió usando un colorímetro Harrison, expresándose los resultados como índice de color.

El índice de color (I.C.) está dado por la expresión:

20
$$I.C. = 100 \times \frac{(\% \text{ de reflectancia en luz roja} - \% \text{ de reflectancia en luz azul})}{\% \text{ de reflectancia en luz verde}}$$

25 El brillo se midió como se ha descrito antes, pero en este caso se obtuvo también una lectura adicional según un ángulo de incidencia de 20° respecto al plano vertical, midiendo la reflectancia a 20° de la vertical. Para este ángulo de 20° respecto a la vertical se usó un patrón

de calibración similar, salvo en que se supuso que la hoja de vitrolita negra tenía un valor de brillo de 84 unidades, en vez de 99 unidades.

5 "% de lustre" es el % de reflectancia en luz verde, en relación a un patrón primario de óxido de magnesio comprimido, cuya reflectancia de luz verde se supone igual a 100. Los resultados de los ensayos se muestran en la siguiente Tabla I.

TABLA I

10	Composición para vidriar	Temperatura de calcinación, °C	Indice de color	% de lustre	Brillo	
					45°	20°
	A	960	+ 4,5	85,5	30,0	17,0
	A	1000	+ 3,6	85,5	35,0	20,5
	A	1050	+ 4,2	84,5	34,0	19,0
15	Testigo	960	+ 1,6	88,1	90,0	55,5
	"	1000	+ 2,5	86,2	99,0	62,0
	"	1050	+ 4,9	82,9	>100	82,0

Los resultados muestran muy claramente que la estabilidad de color y la estabilidad de brillo fueron excelentes en el intervalo de calentamiento examinado, y que los productos tenían un acabado de semibrillo.

20

Ejemplo II

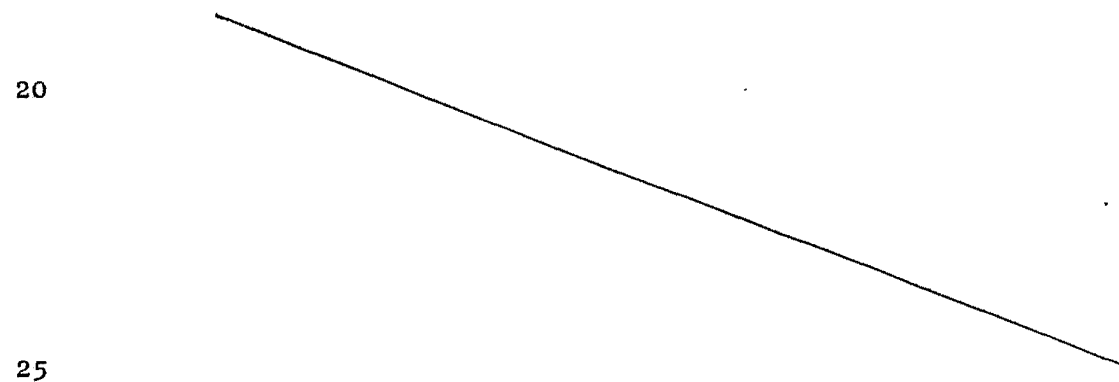
Se prepararon tres composiciones de base, B, C y D, a partir de los siguientes ingredientes:

25

		<u>Partes en peso</u>		
		<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
	TiO ₂ anatasa granular	8,44	9,20	10,05
	Cuarzo molido en agua	34,90	29,15	22,15
5	Bórax hidratado	9,70	10,57	11,55
	Nitrato sódico	6,03	6,00	7,45
	Carbonato sódico	5,23	6,08	6,08
	Nitrato potásico	12,52	13,70	14,95
	Hidróxido de aluminio	15,25	16,62	18,16
10	Carbonato de magnesio	8,03	8,77	9,58

	Total :	100,10	100,09	99,97

15 Cada composición de base se preparó de manera similar a la descrita para la composición A, y se calentó a 1250°C para producir unas fritas de base, B, C y D, de las siguientes composiciones:



	B		C		D	
	% en peso	% en moles	% en peso	% en moles	% en peso	% en moles
SiO ₂	47,60	52,8	41,00	46,05	32,60	37,20
TiO ₂	11,50	9,56	12,92	10,92	14,80	12,71
5 Na ₂ O	9,34	10,00	10,50	11,42	12,00	13,27
K ₂ O	7,95	5,60	8,95	6,40	10,22	7,44
B ₂ O ₃	4,84	4,62	5,44	5,26	6,21	6,11
Al ₂ O ₃	13,60	8,87	15,30	10,12	17,50	11,80
MgO	5,24	8,64	5,90	9,87	6,74	11,47
10	-----					
Total:	100,07	100,09	100,01	100,04	100,07	100,00

A las fritas de base, B, C y D, obtenidas por enfriamiento, se les dió forma de composiciones para vidriar, B, C y D, de manera similar a la descrita en el Ejemplo I, salvo en que para las composiciones B y C se añadieron a las fritas respectivas 11,1 partes en peso de cuarzo molido en agua y 5,55 partes en peso de arcilla plástica por cada 100 partes en peso de frita B, y 25 partes en peso de cuarzo molido en agua junto con 6,25 partes en peso de arcilla plástica por cada 100 partes de frita C. La composición D para vidriar se preparó de manera similar a la composición A para vidriar. Las composiciones B, C y D para vidriar son idénticas en composición a la composición para vidriar usada como testigo en el Ejemplo I, difiriendo solo en la forma de adición del SiO₂. Azulejos cerámicos sin vidriar fueron tratados con

las composiciones B, C y D para vidriar, y los azulejos se calcinaron a 960°C de manera similar a la descrita en el Ejemplo I.

5 Azulejos vidriados con una composición testigo preparada como se describe en el Ejemplo I fueron calcinados también a 960°C.

Se midieron las propiedades de los azulejos vidriados, y los resultados se muestran en la Tabla II.

10

TABLA II

Composición para vidriar	Indice de color	% de lustre	Brillo	
			<u>45°</u>	<u>20°</u>
B	+ 8,9	87,0	51,5	36,0
C	+ 6,9	87,9	35,0	20,0
15 D	+ 3,2	86,2	33,5	15,0
Testigo	+ 4,2	87,1	>100	78,0

Estos resultados muestran que la progresiva eliminación de sílice cristalina de la frita de base, y su sustitución por una cantidad equivalente de sílice de adición al molino, produce una reducción progresiva del brillo.

20

Ejemplo III

Tazas y platillos de loza sin vidriar se trataron con la composición A para vidriar, preparada como se describe en el Ejemplo I. Sin embargo, en este caso,

25

dado que la loza sin vidriar era mucho menos porosa que los azulejos cerámicos anteriormente usados, fué necesario ajustar el contenido de sólidos de la composición para vidriar al 65%, antes de usarla, en comparación con el 50% cuando se ha de usar para tratar azulejos.

La loza tratada se calcinó por el método descrito en el Ejemplo I, a 1000°C.

Tras enfriar la loza, se halló que tenía un acabado liso con semibrillo. Se observó que el vidriador cubría la superficie incluso en aristas aguzadas, sin desgarrarse ni pelarse.

Ejemplo IV

Se prepararon tres composiciones de base, E, F y G, a partir de los siguientes ingredientes:

		<u>Partes en peso</u>		
		<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
15	TiO ₂ anatasa granulado	10,05	10,84	9,45
	Cuarzo molido	22,15	16,55	27,20
	Bórax hidratado	11,55	12,41	10,87
20	Nitrato sódico	7,45	7,22	5,78
	Carbonato sódico	6,08	7,05	6,46
	Nitrato potásico	14,95	16,10	14,10
	Hidróxido de aluminio	18,16	19,60	17,10
	Carbonato de magnesio	9,58	10,30	9,03
		-----	-----	-----
25	Total :	99,97	100,07	99,99
		-----	-----	-----

Cada composición de base se preparó de manera similar a la de la composición A del Ejemplo I, y se calentó a 1250°C para producir las fritas de base E, F y G, de las siguientes composiciones:

	E		F		G	
	% en peso	% en moles	% en peso	% en moles	% en peso	% en moles
SiO ₂	32,60	37,20	25,10	29,20	38,75	43,65
TiO ₂	14,80	12,71	16,43	14,35	13,45	11,40
Na ₂ O	12,00	13,27	13,32	15,00	10,90	11,92
K ₂ O	10,22	7,44	11,37	8,40	9,30	6,70
B ₂ O ₃	6,21	6,11	6,90	6,90	5,65	5,50
Al ₂ O ₃	17,50	11,80	19,42	13,30	15,90	10,57
MgO	6,74	11,47	7,48	12,92	6,13	10,30
Total:	100,07	100,00	100,02	100,07	100,08	100,04

Las composiciones E, F y G para vidriar se prepararon de manera similar a la descrita para la composición A para vidriar en el Ejemplo I, salvo en que para las composiciones F y G se añadieron a 100 partes en peso de las fritas de base, respectivamente, 58,8 partes en peso de cuarzo molido en agua y 7,90 partes en peso de arcilla plástica, y 29,9 partes en peso de cuarzo molido en agua y 6,50 partes en peso de arcilla plástica. La composición E se preparó como la composición A.

Las composiciones E, F y G para vidriar tienen

idénticas composiciones que el vidriado A y el testigo del Ejemplo I.

Se prepararon azulejos vidriados como se describe en el Ejemplo I, y se calcinaron, respectivamente, a 5 temperaturas de 960°C y 1050°C.

Se midieron las propiedades físicas de los azulejos vidriados, y los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

10	<u>Composición para vidriar</u>	<u>Temperatura de calcinación, °C</u>	<u>Índice de color</u>	<u>% de lustre</u>	<u>Brillo</u>	
					<u>45°</u>	<u>20°</u>
	E	960	+ 2,5	85,4	27,0	18,0
	F	960	+ 5,2	84,4	9,0	4,0
	G	960	+ 2,0	85,7	30,0	21,0
15	E	1050	+ 3,8	83,9	35,0	20,0
	F	1050	+ 7,6	81,9	15,0	6,5
	G	1050	+ 4,4	83,5	40,5	25,5

Ejemplo V

A tandas separadas de 100 partes en peso de 20 frita A de base, cuya composición y técnica de preparación se detallan en el Ejemplo I, se añadieron, respectivamente, 32,0 partes de SiO₂ + 6,6 partes de arcilla, 42,9 partes de SiO₂ + 7,15 partes de arcilla, y 56,7 partes de SiO₂ + 7,8 partes de arcilla. La molienda se efectuó de la manera 25 antes descrita, dando las composiciones H, I y J para vi-

driar, que tenían las siguientes composiciones (la composición I era idéntica en todos los sentidos a la composición A para vidriar, dada en el Ejemplo I) :

5	H		I		J		
	% en peso	% en moles	% en peso	% en moles	% en peso	% en moles	
	SiO ₂	49,15	54,50	52,85	58,20	56,75	62,05
	TiO ₂	10,75	8,96	9,93	8,22	9,05	7,43
	Na ₂ O	8,72	9,55	8,05	8,57	7,35	7,77
	K ₂ O	7,43	5,25	6,86	4,81	6,25	4,36
10	B ₂ O ₃	4,52	4,32	4,17	3,96	3,80	3,58
	Al ₂ O ₃	14,60	9,54	13,63	8,83	12,62	8,14
	MgO	4,89	8,07	4,53	7,43	4,12	6,72
	Total:	100,06	99,99	100,02	100,02	99,94	100,05
15	-----						

Los vidriados se prepararon como se describe en el Ejemplo I, y se calcinaron, respectivamente a 960°C y 1050°C.

Las propiedades físicas de los azulejos vidriados se muestran en la siguiente Tabla V.

20

25

TABLA V

	Composición para vidriar	Temperatura de calcinación, °C	Indice de color	% de lustre	Brillo	
					45°	20°
	H	960	+ 4,1	85,1	25,5	13,0
	I	960	+ 4,6	84,9	29,0	15,0
5	J	960	+ 5,0	84,2	34,5	20,0
	H	1050	+ 3,5	83,6	33,0	18,0
	I	1050	+ 4,0	83,6	34,0	18,5
	J	1050	+ 6,2	83,2	38,5	23,0

Los resultados muestran que un aumento del contenido global de SiO₂, provocado al aumentar la cantidad de sílice añadida como adición al molino, a una frita de composición patrón, produce un aumento progresivo del brillo.

Ejemplo VI

Se preparó la composición K de base a partir de los siguientes ingredientes:

	Dióxido de titanio anatasa granular	10,20 partes en peso
	Cuarzo molido en agua	23,85 "
	Bórax hidratado	15,48 "
	Nitrato sódico	6,32 "
20	Carbonato sódico	5,90 "
	Nitrato potásico	12,20 "
	Hidróxido de aluminio	16,33 "
	Carbonato de magnesio	9,72 "

25		100,00

Una tanda de 800 g de esta composición de base fué preparada y fundida como se describe en el Ejemplo I, produciendo una frita K de base que tenía la siguiente composición:

	<u>% en peso</u>	<u>% en moles</u>	
5	SiO ₂	34,60	39,00
	TiO ₂	14,80	12,50
	Na ₂ O	12,00	13,06
	K ₂ O	8,22	5,90
10	B ₂ O ₃	8,21	7,96
	Al ₂ O ₃	15,50	10,30
	MgO	6,74	11,28
	-----	-----	-----
	100,07	100,00	
15	-----	-----	

Luego, la frita K de base se molió en seco como se describe en el Ejemplo I. La composición final para vidriar se preparó luego añadiendo sílice, arcilla plástica y agua, como sigue:

20	Frita K de base	100 partes en peso
	Cuarzo molido en agua	42,9 "
	Arcilla plástica	7,15 "
	Agua	70 "

La molienda en húmedo y la aplicación a bizcocho de azulejos sin vidriar se efectuaron luego como se des-

cribe en el Ejemplo I. La calcinación a 960°C y 1050°C se efectuaron como se describe en el Ejemplo I, dando un vidriado calcinado de la siguiente composición:

		<u>% en peso</u>	<u>% en moles</u>
5	SiO ₂	54,20	59,00
	TiO ₂	9,93	8,12
	Na ₂ O	8,04	8,47
	K ₂ O	5,51	3,82
	B ₂ O ₃	5,50	5,16
10	Al ₂ O ₃	12,29	7,88
	MgO	4,52	7,48
		-----	-----
		99,99	99,93
		-----	-----

15 Los azulejos vidriados fueron ensayados para determinar el color y el brillo, como se describe en el Ejemplo I.

TABLA VI

20	<u>Composición para vidriar</u>	<u>Temperatura de calcinación, °C</u>	<u>Índice de color</u>	<u>% de lustre</u>	<u>Brillo</u>	
					<u>45°</u>	<u>20°</u>
	K	960	+ 6,8	83,5	26,0	13,0
	K	1050	+ 8,1	81,4	35,5	23,0

25 Así, se muestra que la Composición K de vidriados calcinados de textura de semi-brillo similar a la de los relacionados en ejemplos anteriores. Tiene un color ligeramen-

te más crema que en los ejemplos antes ensayados, pero mejor carácter liso, particularmente cuando se calcina a 1050°C.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 1 de Diciembre de 1973, bajo el Nº 55803/73 (Provisional), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Método para producir una composición para vidriar, caracterizado porque se mezclan entre sí dióxido de titanio, sílice, alúmina, una fuente de metal alcalino y una fuente de estroncio, calcio o magnesio, se calienta luego la mezcla así obtenida

25

21.12.74

hasta que se forma un vidrio homogéneo, la mezcla calentada se enfría rápidamente para formar una frita, se muele la frita, y se añade a la frita agua y una nueva cantidad de sílice, para proporcionar una composición para vidriar que tiene la consistencia deseada.

5

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fuente de estroncio, calcio ó magnesio es una sal inorgánica.

10

3ª.- Método según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque se mezcla una fuente de bario con el dióxido de titanio, sílice, alúmina y demás ingredientes.

15

4ª.- Método según las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque el dióxido de titanio es dióxido de titanio granular que tiene un tamaño de partícula comprendido entre 10 micras y 850 micras.

20

5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la mezcla se calienta a una temperatura de hasta 1400°C, y preferiblemente no menor de 1150°C, hasta que se forma un vidrio homogéneo.

25

6ª.- Método según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la mezcla se calienta durante un tiempo de 30 minutos a 2 horas.

7ª.- Método según cualquiera de las rei

21.12.74

vindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la mezcla calentada se enfría rápidamente por enfriamiento repentin_o con agua.

5 8ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque la mezcla calentada se enfría rápidamente en aire.

9ª.- "METODO PARA PRODUCIR UNA COMPOSICION PARA VIDRIAR".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 12 FEB. 1975

P.A.

15

Alberio de Elizuru

Por Poder



20

25

21.12.74

JMM/.