



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 448070	12 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION - 7 ABR. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
Serial 565.452	7 Abril 1975	U.S.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO AL FUEGO DE ARTICULOS METALICOS"		
71 SOLICITANTE (ES)		
FERRO CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
CLEVELAND, Estado de Ohio (USA), One Erieview Plaza		
72 INVENTOR (ES)		
WILLIAM DARIEN FAUST		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Alfonso Durán Olivella		

CONCEDIDA
18 FEB. 1977

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO AL FUEGO DE ARTÍCULOS METÁLICOS", a favor de FERRO CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en CLEVELAND, Estado de Ohio (USA), One Erievew Plaza.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es bien conocida la técnica del esmaltado cerámico de un sustrato o base, especialmente metálico. En un procedimiento conocido se aplican dos capas, una a continuación de la otra, la primera de las cuales se conoce como capa de base o de imprimación y la segunda como capa de cubrición. Para cada una de dichas capas se utiliza normalmente un diferente compuesto de recubrimiento. Cada uno de dichos compuestos o "frita" es molido y aplicado al sustrato y después de su secado, cada una de las capas debe ser sometida a calentamiento en un horno apropiado.

Para eliminar la aplicación de una capa de base o de imprimación y todo lo que ello reporta, se puede utilizar una capa de esmalte cerámico del tipo llamado direc

to o sea de capa única y de horneado único. Si bien se consiguen excelentes resultados mediante las aplicaciones directas, se aumentan con esta técnica los problemas de protección del sustrato metálico y la buena adheren-

5. cia de la capa cerámica al mencionado sustrato.

Puesto que el sustrato es usualmente metálico, tiene lugar un problema para la obtención de una buena adherencia del recubrimiento cerámico al sustrato al ini
cio de la operación de esmaltado, especialmente durante
10. el horneado de una frita o composición de esmaltado al desear producir la fusión de la misma para constituir una capa uniforme y lisa sobre el sustrato metálico. Para lograr dicho recubrimiento, las temperaturas pueden alcanzar 926°C (1700°F) o incluso temperaturas más eleva
15. das y la superficie del sustrato que entra en contacto con la frita o producto de recubrimiento se puede oxidar fácil y gravemente. Si bien se puede lograr al final una capa cerámica adecuada, su adherencia queda afectada adversamente por la capa de óxido situada entre el esmalta
20. do y el sustrato, el cual puede causar el descascarillado y aparición de ampollas en la capa de esmalte. De manera especial, como resultado de manchas de óxido en la cara recubierta pueden aparecer ampollas.

El problema de oxidación del sustrato durante
25. el horneado de una frita de esmaltado queda muy acentuado si la capa de cerámica final se desea que tenga un ca
rácter poroso. Por ejemplo, en el caso de esmaltar el in
terior de un utensilio de cocina de tipo autolimpiante o de tipo de limpieza continua, tal como las paredes inter
30. nas de un horno, es deseable el disponer de una capa ce-

- rámica porosa o sea, permeable a los gases. En este caso, la capa cerámica puede tener un catalizador de oxidación asociado con ella y la porosidad en la capa proporciona una mayor superficie para la absorción de los residuos de cocción o de los gases y para su oxidación catalítica. Normalmente, al unir por horneado una capa de cerámica sobre un sustrato, se forma una superficie de recubrimiento cristalina, sólida y continua de manera tal que el sustrato se somete a los peligros de oxidación solamente en el inicio y hasta el punto en que se forma la capa sólida y uniforme. Sin embargo, al realizar una capa porosa cerámica se somete también al sustrato inferior al ataque de oxidación durante todo el ciclo de horneado y enfriamiento, puesto que el sustrato queda expuesto de manera continua por los poros de la capa de recubrimiento.

- Otro problema que se refiere a la aplicación de capas cerámicas de tipo directo o de capa y horneado únicos, es que una técnica de este tipo queda limitada habitualmente a tipos caros y especiales de acero sin carbono, los cuales pueden contener carbono hasta 0'03%. Si se utilizan metales con otros contenidos de carbono como sustrato para el esmaltado directo, tal como acero laminado u otros materiales ricos en carbono, el esmaltado resultante tiene habitualmente una adherencia reducida y está sometido habitualmente a la formación de escamas u otras averías superficiales. De manera prácticamente inevitable se desarrollan burbujas, cráteres y otros defectos en la superficie de una capa de esmalte única aplicada a dichos tipos de sustratos, deteriorando la uniformidad de

la capa y la textura de la misma.

Una principal finalidad de la presente invención es la de proporcionar medios para conseguir una capa muy adherente de tipo cerámico sobre un sustrato, al tiempo que se inhibe o se controla la oxidación del sustrato durante la formación de dicha capa, incluyendo la formación de una capa cerámica porosa. Como otras finalidades de esta invención se pueden incluir el disponer medios para un proceso de esmaltado directo y para su utilización en el esmaltado de piezas de los dispositivos de cocción de tipo autolimpiante, los cuales están expuestos a los residuos de cocción.

Estas y otras finalidades se consiguen al incorporar un compuesto metálico volatizable en la composición o fritada destinada a constituir la capa de recubrimiento cerámico. Cuando la fritada es horneada sobre un sustrato metálico, el compuesto metálico, preferentemente en forma de óxido, se vaporiza creando una capa protectora de vapores que recubre el sustrato e inhibe la oxidación que de otra manera tendría lugar en la entrecara situada entre el sustrato y la capa cerámica al fundirse la fritada para constituir la capa de recubrimiento. El óxido metálico volatizable se puede seleccionar entre los óxidos de antimonio, estaño, vanadio, molibdeno, plomo, arsénico y mezclas de los mismos. Es preferible el óxido de antimonio, tal como Sb_2O_3 , Sb_2O_4 o bien Sb_2O_5 .

En la realización preferente, el compuesto metálico volatilizable en forma de óxido forma parte de una fritada secundaria que se añade a una fritada o compuesto básico primario, aplicándose las dos fritadas conjuntamente

a un sustrato y sometién dose a continuación a horneado. Esto produce una evolución más uniforme, más lenta y por lo tanto de mayor duración de los vapores protectores del óxido metálico. El segundo compuesto de recubrimiento

5. puede contener desde aproximadamente 9% hasta 80% en peso de un óxido metálico volatilizable y el compuesto secundario o frita secundaria puede comprender de 10% hasta 45% en peso del compuesto primario.

- El compuesto primario o frita básica se puede
10. prever para que forme una capa cerámica porosa tal como en el esmaltado de piezas de un utensilio de cocina expuesto a los residuos de cocción. En este caso, la primera frita puede también contener un catalizador de oxidación que después de la formación de la capa cerámica y
 15. de su adherencia a un sustrato, se puede utilizar para oxidar residuos de cocción que penetran en la capa cerámica porosa, a efectos de hacer que el utensilio de cocina sea autolimpiante.

- Las capas de recubrimiento cerámicas que incluyen
20. capas porosas depositadas de acuerdo con la presente Patente son muy adherentes a los sustratos deseados y mucho menos susceptibles de producir ampollado y descascarillado. Además, se pueden utilizar como sustrato metales ricos en carbono tales como la chapa de acero laminada
 25. en frío.

- En una forma de realización de esta Patente, se incorpora un óxido metálico o compuesto metálico adaptado para su conversión en óxido a una temperatura determinada de horneado para conseguir la frita o compuesto
30. de recubrimiento, en cualquier momento durante su prepa-

ración, es decir antes, durante o después de la fusión de los componentes para conseguir la frita. El metal u óxido metálico o compuesto se selecciona del grupo que comprende antimonio, estaño, vanadio, molibdeno, plomo,

5. arsénico y mezclas de los mismos.

Después de añadir el óxido metálico o el compuesto a la frita, éste se aplica de manera convencional tal como en forma de una lechada o suspensión acuosa sobre el sustrato. Cuando la frita se calienta a una

10. temperatura suficiente para su fusión, el compuesto metálico ha sido o bien convertido previamente a la forma de óxido, tal como por la acción del calor durante la fusión, o bien se convierte en primer lugar a forma de

15. compuesto metálico a la frita. Durante el calentamiento y horneado de la frita, el óxido metálico, independientemente de su fuente de origen, se volatiliza y forma unos vapores de protección en la atmósfera situada alrededor del sustrato y particularmente en la entrecara situada

20. entre el sustrato y la capa cerámica que se forma. Esto inhibe la oxidación del sustrato.

La presencia de cualquier óxido metálico volatilizable proporciona ciertas ventajas. La cantidad de óxido metálico volatilizable necesaria para inhibir la

25. oxidación de un sustrato en ciertas condiciones determinadas, se halla fácilmente mediante pruebas. En general, es suficiente para la mayor parte de aplicaciones una cantidad de óxido desde 15% hasta 45% en peso de la frita. El compuesto o frita al cual se añade el compuesto

30. metálico volatilizable no es crítica en ningún aspecto

y puede comprender cualquier compuesto que se pueda fundir sobre un sustrato de soporte y se pueda enfriar para formar una capa cerámica.

- Si bien es el óxido metálico el cual se volatiliza y forma los vapores de protección, el metal se puede utilizar inicialmente en forma de muchos compuestos distintos siempre que estén adaptados para su conversión al óxido por lo menos a la temperatura de horneado de la frita a la cual se incorpora el compuesto metálico. Por ejemplo, los halógenos, carbonatos, nitratos, carboxilatos tales como los acetatos y oxalatos, hidróxidos y similares de los metales indicados se pueden utilizar como compuesto metálico, incluyendo los óxidos de aquellos metales. Como ejemplos específicos destinados solamente a ilustración de la invención se pueden citar: tricloruro de antimonio, acetato de plomo, metaborato de plomo, boro fluoruro de plomo, butirato de plomo, carbonato de plomo, cloruros de plomo, nitrato de plomo, oxalato de plomo, fosfito de plomo, boruro de molibdeno, fluoruro de molibdeno, hidróxido de molibdeno, oxitetrafluoruro de molibdeno, fosfito de molibdeno, acetato de estaño, fluoruros de estaño, nitratos de estaño, fluoruro de vanadio, cloruro de vanadio, fluoruros de vanadio, oxidicloruro de vanadio, oxidifluoruro de vanadio y similares. Algunos compuestos pueden contener dos o más de los metales útiles en la presente invención, tales como piroarsenato de plomo, molibdato de plomo, metavanadato de plomo y similares. Sin embargo, los óxidos son generalmente mucho más estables y normalmente evitan cualquier efecto tóxico o explosivo y por lo tanto son preferibles en su utiliza-

ción. Tal como se utiliza en la presente memoria y reivindicaciones el término "compuesto metálico" incluye los óxidos metálicos.

- Sin embargo se prefiere incorporar el óxido me
5. tálico volatilizable en una frita receptora propia que se puede considerar una frita secundaria y luego incorporar la frita secundaria en un compuesto básico o principal que se puede considerar una frita primaria. Se ha descubierto que esto proporciona una liberación más equi-
 10. brada y controlada del óxido metálico volatilizable en el momento del horneado. La protección suministrada por el óxido volatilizable es efectiva durante un tiempo más pro-
 15. longado. Si bien la frita al ser cristalina es amorfa en su carácter, existen uniones iónicas covalentes entre sus
 20. componentes. Se cree que esto retrasa la liberación del óxido metálico volatilizable en comparación con un compuesto o frita en el que el óxido metálico volatilizable se encuentra individualmente presente en una mezcla mecá-
 25. nica con partículas de dicha frita. Por otra parte, si el metal volatilizable en forma de óxido se funde consti-
 - tuyendo un puesto primario desde el principio, se dificulta una proporción o volumen preferible de dicha liberación a causa de las superficies relativamente grandes de partículas de dicha frita por unidad de peso del óxi-
 - do metálico volatilizable.

Una frita secundaria tal como se ha definido anteriormente puede tener la siguiente composición en porcentaje en peso:

	<u>Compuesto</u>	<u>Partes en peso</u>
	Oxido metálico volatilizable	9 a 80
	SiO ₂	0 a 35
	B ₂ O ₃	0 a 40
5.	Na ₂ O	0 a 40
	K ₂ O	0 a 25
	CaO	0 a 30
	Al ₂ O ₃	0 a 30
	BaO	0 a 40
10.	ZnO	0 a 25
	F ₂	0 a 10

- El óxido metálico volatilizable puede estar constituido por un óxido de cualquiera de los metales anteriormente mencionados. El fluoruro se puede encontrar
15. presente como fluoruro por lo menos de uno de los metales indicados. Si se desea, se puede utilizar un compuesto que contenga nitrógeno en cantidad tal que produzca dos partes en peso de NO₂ al fundirse. Este gas se elimina durante la operación de fusión pero se mezcla con el
20. material en su salida.

- La frita secundaria en cualquier cantidad o proporción aporta una cierta ventaja cuando se mezcla con la frita primaria. Sin embargo, para la mayor parte de aplicaciones, la frita volatilizable comprende desde
25. aproximadamente 10% hasta 45% en peso el compuesto o frita primaria. De manera preferible, las fritas primaria y secundaria se mezclan entre sí después de la fusión y horneado y cuando las fritas mencionadas se muelen conjuntamente al tamaño de partículas deseado. Cuando
30. se calienta una mezcla de fritas primaria y secunda-

ria en la gama de temperaturas de horneado, por ejemplo en la gama comprendida aproximadamente entre 1300°F hasta aproximadamente 926°C (1700°F) cuando la oxidación tiene lugar de manera mucho más rápida y a temperatura ambiente, la acción protectora es la misma que la que se ha descrito anteriormente. Los vapores procedentes del óxido metálico volatizable desplazan la atmósfera ambiente y constituyen un ambiente protector, especialmente alrededor de cualquier sustrato que se pueda encontrar presente.

La presente Patente es especialmente útil con recubrimientos cerámicos de tipo poroso. Cuando se deposita un recubrimiento cerámico no poroso, se forma una capa continua sobre un sustrato tendiendo a cerrarla de modo estanco con respecto a una oxidación excesiva por acción del ambiente. Sin embargo, cuando se forma una capa porosa, esta protección no se consigue. Por lo menos ciertas partes del sustrato son continuamente accesibles a la atmósfera por medio de los poros de la capa de recubrimiento y por lo tanto hay mucha más posibilidad de oxidación, especialmente a las temperaturas elevadas de paso por el horno.

Los recubrimientos cerámicos porosos se utilizan en utensilios de cocina autolimpiantes, es decir, dispositivos en los que se consiguen características autolimpiantes al existir una superficie catalítica oxidante sometida a los productos que resultan de la cocción de alimentos. En su utilización, los utensilios de cocina quedan manchados por grasa o reciben gotas de grasa u otras partículas de alimentos. A continuación, al calen-

tar el utensilio, muchos de los residuos de alimentos se pueden oxidar, eliminándose. Cuando un utensilio de cocina tiene características autolimpiantes, las temperaturas necesarias para eliminar los residuos de cocción

5. acumulados se pueden disminuir sensiblemente al prever recubrimientos catalíticos que oxidan los residuos de alimentos. De este modo, los dispositivos o utensilios de cocina se pueden limpiar sin sobrecalentamiento en la cocina u otra zona de trabajo y sin que se presenten problemas debido a la utilización de temperaturas elevadas.

10. Una técnica utilizada para proporcionar un catalizador de oxidación es el asociarlo con una capa o recubrimiento cerámico que se utiliza para recubrir una pared u otra parte del utensilio de cocina sometido o expuesto a los residuos de cocción. Si bien los hornos y asadores utilizados industrialmente o en el campo doméstico se tratan normalmente de este modo, se pueden tratar también otros utensilios de cocina tales como escalafatos, platos, asadores, y similares de manera que tengan propiedades autolimpiantes.

15. El catalizador de oxidación puede ser una parte de la capa de recubrimiento cerámico en sí misma o puede estar soportado por dicha capa del modo más conveniente. Por ejemplo, la oxidación catalítica puede constituir una capa sobre un recubrimiento cerámico que puede ser de tipo no poroso o la oxidación catalítica se puede incorporar directamente en el compuesto de la capa cerámica o de recubrimiento y en este caso dicha capa debe ser porosa.

20. La técnica de preparar revestimientos cerámicos porosos es bien conocida en la técnica. De manera ge

neral, el compuesto vítreo se sobrecarga con óxidos metálicos que precipitan a partir una solución, al enfriar un vidrio fundido, en vez de ser absorbidos en la matriz vítrea, formando fragmentos recristalizados. Al someter

5. a horneado el material vítreo resultante por debajo de su temperatura de licuefacción, los fragmentos recristalizados se sinterizan entre sí, consiguiendo la porosidad deseada.

- Las siguientes Patentes dan a conocer recubrimientos cerámicos para utensilios de cocina autolimpian-
10. tes que pueden ser no porosos o porosos y en cualquier caso poseen un catalizador de oxidación.

- La Patente USA 3.266.477 de Stiles da a conocer una técnica para recubrir una capa cerámica con un catali-
15. zador de oxidación tal como se muestra, por ejemplo, en la figura 4 de dicha Patente. En este caso, una superficie metálica es recubierta con un cuerpo cerámico y este cuerpo cerámico a su vez es recubierto con catalizador en partículas que puede ser opcionalmente comportado en
20. un soporte. El catalizador está parcialmente embebido en el recubrimiento cerámico, por ejemplo calentando el recubrimiento cerámico hasta el punto de ablandamiento con el catalizador en contacto con el mismo. La fritada y la temperatura de calentamiento deben relacionarse de mane-
25. ra tal que el catalizador queda parcialmente embebido. Como ejemplos del catalizador de oxidación que se puede utilizar de este modo se incluyen, sin limitación, el rutenio, paladio, platino y los óxidos, ceratos, manganatos, manganitos, cromitos, cromatos y vanadatos de cobalto,
30. níquel, ceria, rutenio, platino y paladio. Estos cataliza

dores son los preferibles a causa de su actividad relativamente alta a temperaturas comparativamente bajas. Los varios catalizadores descritos se pueden disponer si se desea sobre soportes en forma de partículas de acuerdo

5. con las prácticas convencionales. Estos soportes incluyen, por ejemplo, alúmina finamente dividida, ceria, sílica-alúmina, magnesia, óxido cálcico, silicio, etc.

La Patente USA 3.460.523 de Stiles y otros, da a conocer también un compuesto que es útil para recubrir

10. las paredes de un horno y que comprende una lámina o film poroso que contiene materiales catalíticos. Este compuesto contiene partículas de catalizador de oxidación finamente divididas y térmicamente estables, unidas entre sí por un silicato alcalino soluble en agua que puede ser

15. aplicado sobre un recubrimiento cerámico poroso, tal como se da a conocer en esta Patente. De acuerdo con la presente Patente, la superficie dotada de recubrimiento tiene una porosidad superior a 15% en volumen y contiene un ingrediente esencial formado por lo menos por 10% en peso

20. de un catalizador de oxidación térmicamente estable que, por ejemplo, puede incluir sin limitación los compuestos que contengan oxígeno formados a base de circonio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, hierro, níquel, tungsteno, molibdeno, cobre, zinc, metales raros, paladio, rodio, rutenio, osmio, iridio, platino y mezclas de

25. los mismos.

Sin embargo, se prefiere incluir el catalizador de oxidación directamente en la frita que forma la capa cerámica para evitar, de modo ventajoso, la pérdida del catalizador de oxidación por abrasión. Este con-

30.

concepto se muestra, por ejemplo, en la Patente USA 3.547.098 de Lee, Patente USA nº 3.671.278 de Borowski y Patente USA 3.718.494 de Denny y otros. La Patente Lee muestra la incorporación de óxidos metálicos induc-

5. tores de la oxidación en la frita fundiendo los óxidos de manera homogénea en la matriz vítrea fritada, que a continuación es molida y aplicada como esmalte de porcelana sobre el recubrimiento de un horno.

La capa cerámica puede contener aproximadamente desde 10% hasta 70% en peso por lo menos de un óxido inductor de la oxidación seleccionado del grupo que consiste en cobalto, manganeso, cobre y cromo. La frita es convenientemente molida formando una suspensión de esmalte de porcelana para su aplicación a un sustrato y para someter al mismo a horneado, constituyendo un recubrimiento de horno de cocina.

La Patente Borowski muestra un esmalte de porcelana adaptado para oxidar suciedades en los hornos, que se prepara a partir de una frita que contiene aproximadamente 15% hasta 70% en peso de óxido de hierro. El óxido de hierro se funde de manera homogénea en la frita y sirve como catalizador de oxidación.

La Patente de Denny y otros muestra óxidos metálicos que cuando se mezclan con la frita vítrea aplicada a las paredes de un horno forman una capa porosa. La capa se describe en el sentido de comprender partículas de esmalte vítreo sinterizadas mutuamente y partículas finamente divididas de óxidos metálicos de transición, incluyendo óxido de cobre con óxidos de cobalto o manganeso o ambos.

Las referencias a las Patentes mencionadas se incorporan a la presente memoria a título de anterioridades.

- Para proporcionar una capa cerámica de acuerdo
5. con la presente Patente para utensilios de cocina auto-limpiantes se puede formar una capa cerámica sólida del modo que anteriormente se ha descrito y luego se puede recubrir con un catalizador de oxidación tal como se muestra en la Patente USA 3.266.477 de Stiles. De otro modo,
 10. se puede formar una capa cerámica utilizando una fritada tal como se ha descrito anteriormente con la añadidura de un catalizador de oxidación del modo descrito por otras Patentes indicadas. Se prefiere añadir el catalizador de oxidación al compuesto o fritada primaria pero si
 15. se desea, se puede añadir a la fritada secundaria, puesto que ambas composiciones se someten a horneado de manera simultánea y en mezcla.

Los siguientes ejemplos muestran la invención de modo no limitativo.

20. EJEMPLOS 1 a 9

- Los siguientes ejemplos muestran formulaciones que se pueden utilizar para constituir las fritadas vítreas que tienen contenidos de óxidos en peso tales como se indican y que se pueden utilizar como compuestos de fritada
25. secundaria, tal como se ha indicado en esta Patente. La fritada se preparó con estas formulaciones de modo usual, es decir, fundiendo los materiales formulados en una gama aproximadamente comprendida entre 1093°C (2000°F) hasta 1426°C (2600°F) y luego efectuando el fritado del vidrio, por ejemplo haciendo pasar el vidrio en enfriamiento
 - 30.

to entre rodillos de fritado y enfriándolo en agua fría.

EJEMPLO 1

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>	
	Ácido bórico	534	B ₂ O ₃ 12.87
5.	Sosa cáustica	434	Na ₂ O 11.32
	Carbonato potásico	90	K ₂ O 2.61
	Nitrato sódico	32	CaO 6.30
	Espato flúor	174	Al ₂ O ₃ 4.25
	Blanqueante de alfarero	46	BaO 5.29
10.	Alúmina calcinada	100	Sb ₂ O ₅ 46.81
	Carbonato de bario	160	ZnO <u>10.55</u>
	Oxido de antimonio	983	Subtotal 100.00
	Oxido de zinc	247	F ₂ 3.49%
	Peso del lote	2800	
15.	Peso fundido	2384	

EJEMPLO 2

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>	
	Sosa cáustica	368	SiO ₂ 16.09
	Carbonato potásico	8	Na ₂ O 10.91
20.	Nitrato sódico	34	K ₂ O 2.51
	Feldespató	540	CaO 6.09
	Espatoflúor	225	Al ₂ O ₃ 4.07
	Alúmina calcinada	11	BaO 5.09
	Silicofluoruro sódico	129	Sb ₂ O ₅ 45.06
25.	Carbonato bórico	171	ZnO <u>10.17</u>
	Oxido de antimonio	1050	Subtotal 99.99
	Oxido de zinc	264	F ₂ 7.09%
	Peso del lote	2800	
	Peso fundido	2695	

EJEMPLO 3

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>		
	Borax	467	SiO ₂	14.85
	Sosa cáustica	129	B ₂ O ₃	11.45
5.	Carbonato potásico	91	Na ₂ O	10.07
	Nitrato sódico	32	K ₂ O	2.32
	Espato flúor	213	CaO	5.63
	Silicofluoruro sódico	122	BaO	4.68
	Cuarzo en polvo	342	Sb ₂ O ₅	41.63
10.	Carbonato de bario	161	ZnO	<u>9.36</u>
	Óxido de antimonio	994	Subtotal	99.99
	Óxido de zinc	249	F ₂	6.55%
	Peso del lote	2800		
	Peso fundido	2765		

15. EJEMPLO 4

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>		
	Borax	484	SiO ₂	15.00
	Sosa cáustica	111	B ₂ O ₃	11.56
	Carbonato potásico	12	Na ₂ O	10.14
20.	Nitrato sódico	33	K ₂ O	2.35
	Feldespató	509	CaO	5.66
	Espato flúor	220	Al ₂ O ₃	3.82
	Alúmina calcinada	15	Sb ₂ O ₅	42.00
	Silicofluoruro sódico	126	ZnO	<u>9.48</u>
25.	Óxido de antimonio	1030	Subtotal	100.01
	Óxido de zinc	259	F ₂	6.58%
	Peso del lote	2799		
	Peso fundido	2838		

EJEMPLO 5

<u>Gramos del lote</u>	
	Borax 643
	Sosa cáustica 148
5.	Carbonato potásico 16
	Nitrato sódico 44
	Feldespató 675
	Espato flúor 292
	Alúmina calcinada 20
10.	Silicofluoruro sódico 167
	Carbonato bárico 223
	Óxido de antimonio 234
	Óxido de zinc 343
	Peso del lote 2805

15. EJEMPLO 6

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>	
	Acido bórico 545	SiO ₂	15.87
	Carbonato potásico 92	B ₂ O ₃	12.22
	Espato flúor 178	K ₂ O	2.48
20.	Blanqueante de alfarero 47	CaO	6.00
	Alúmina calcinada 102	Al ₂ O ₃	4.03
	Cuarzo en polvo 399	BaO	5.01
	Carbonato de bario 163	Sb ₂ O ₅	44.38
	Óxido de antimonio 1002	ZnO	<u>10.02</u>
25.	Óxido de zinc 252	Subtotal	100.01
	Peso del lote 2780	F ₂	3.32%
	Peso fundido 2561		

EJEMPLO 7

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>	
	Borax	465	SiO ₂ 14.66
	Sosa cáustica	128	B ₂ O ₃ 11.28
5.	Nitrato sódico	32	Na ₂ O 9.92
	Espato flúor	212	CaO 5.54
	Alúmina calcinada	101	Al ₂ O ₃ 3.73
	Silicofluoruro sódico	122	BaO 4.63
	Cuarzo en polvo	341	Sb ₂ O ₅ 41.02
10.	Carbonato bórico	161	ZnO <u>9.22</u>
	Óxido de antimonio	990	Subtotal 100.00
	Óxido de zinc	248	
	Peso del lote	2800	F ₂ 6.46%
	Peso fundido	2795	

15. EJEMPLO 8

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>	
	Borax	489	SiO ₂ 15.13
	Sosa cáustica	18	B ₂ O ₃ 11.67
	Carbonato potásico	25	Na ₂ O 10.26
20.	Nitrato sódico	34	K ₂ O 2.38
	Feldespatos	435	Al ₂ O ₃ 3.85
	Alúmina calcinada	29	BaO 4.78
	Silicofluoruro sódico	300	Sb ₂ O ₅ 42.39
	Carbonato de bario	169	ZnO <u>9.55</u>
25.	Óxido de antimonio	1040	Subtotal 100.01
	Óxido de zinc	261	F ₂ 6.66%
	Peso del lote	2800	
	Peso fundido	2838	

EJEMPLO 9

<u>Gramos del lote</u>		<u>Oxido según análisis-%</u>	
Borax	501	SiO ₂	15.74
Sosa cáustica	115	B ₂ O ₃	12.14
5. Carbonato potásico	12	Na ₂ O	10.66
Nitrato sódico	34	K ₂ O	2.46
Feldespato	526	CaO	5.95
Espato flúor	228	Al ₂ O ₃	3.99
Alúmina calcinada	15	BaO	4.97
10. Silicofluoruro sódico	131	Sb ₂ O ₅	<u>44.09</u>
Carbonato de bario	173	Subtotal	100.00
Oxido de antimonio	1065	F ₂	6.93%
Peso del lote	2800		
Peso fundido	2800		

15. La cantidad de fluoruro en las fritas de los ejemplos 1 a 9 se indica en porcentaje en peso. El fluoruro se encuentra presente como fluoruro por lo menos de uno de los metales indicados.

EJEMPLOS 10 a 13

20. Estos ejemplos muestran otras formulaciones adicionales y contenidos de óxidos según análisis en porcentaje en peso de las fritas, conseguidas al fundir las formulaciones que se pueden utilizar como fritas secundarias, tal como se ha indicado. Estas fritas contienen distintas
25. cantidades del óxido de metal volatilizable, es decir, 80%, 70%, 60% y 50% respectivamente de un óxido de antimonio.

<u>EJEMPLO</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
<u>Gramos del lote</u>				
Borax	168	286	311	399
Sosa cáustica	67	77	133	162
5. Carbonato potásico	1	2	--	2
Feldespató	196	276	371	459
Blanqueante de alfarero	97	136	185	230
Alúmina calcinada	1	3	3	4
Carbonato bórico	58	85	109	138
10. Oxido de antimonio	2123	1805	1519	1193
Oxido de zinc	89	129	169	213
Peso del lote	2800	2799	2800	2800
Peso fundido	2949	2886	2806	2731
<u>Oxido según análisis-%</u>				
15. SiO ₂	4.80	6.96	9.55	12.17
B ₂ O ₃	3.71	6.46	7.23	9.54
Na ₂ O	3.20	4.77	6.43	8.28
K ₂ O	0.76	1.10	1.46	1.91
CaO	1.80	2.58	3.61	4.62
20. Al ₂ O ₃	1.20	1.78	2.43	3.10
BaO	1.52	2.27	3.00	3.91
Sb ₂ O ₅	80.02	69.61	60.28	48.69
ZnO	<u>3.01</u>	<u>4.46</u>	<u>6.02</u>	<u>7.80</u>
Subtotal	100.02	99.99	100.01	100.02

25. Cuando el peso fundido de una determinada formulación es mayor que el peso del mismo lote de partida, ello es debido a la mayor adición de oxígeno atmosférico que la pérdida de peso debida a eliminaciones.

EJEMPLOS 14 a 18

30. Mientras los ejemplos anteriores utilizan un

óxido de antimonio como óxido metálico volatilizable, los presentes ejemplos muestran la utilización de cada uno de los otros óxidos metálicos volatilizables anteriormente mencionados como útiles en la presente invención. Se preparó una frita a partir de dichas formulaciones del mismo modo al descrito en los ejemplos 1 a 9.

<u>EJEMPLO</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
<u>Gramos del lote</u>					
	457	457	457	457	457
10. Borax	105	105	105	105	105
Sosa cáustica	11	11	11	11	11
Carbonato potásico	31	31	31	31	31
Nitrato sódico	480	480	480	480	480
Feldespató	208	208	208	208	208
Espato flúor	14	14	14	14	14
15. Alúmina calcinada	120	120	120	120	120
Silicofluoruro sódico	158	158	158	158	158
Carbonato bórico	244	244	244	244	244
Oxido de zinc	280	---	---	---	---
Trióxido de arsénico	---	972	---	---	---
20. Trióxido de molibdeno	---	---	972	---	---
Oxido de estaño	---	---	---	972	---
Oxido de plomo	---	---	---	---	972
Pentóxido de vanadio	2108	2800	2800	2800	2800
Peso del lote					

25. EJEMPLO 19

Este ejemplo muestra una formulación que se puede utilizar al preparar la frita primaria tal como se ha definido en esta Patente, así como su utilización juntamente con la frita secundaria. La frita primaria se caracteriza por la formación de una capa cerámica porosa y contiene

30.

un catalizador de oxidación para hacer que la capa de re
cubrimiento sea útil para revestir partes o piezas de
utensilios de cocina sometidos a residuos de cocción, ha
ciendo que éstos adquieran propiedades autolimpiantes.

5. El siguiente compuesto fue pesado y mezclado
con un mezclador adecuado de materiales.

	<u>Partes en peso</u>
Acido bórico	132
Carbonato potásico	149
10. Nitrato sódico	72
Feldespató	328
Blanqueante de alfarero	21
Tripolifosfato sódico	25
Oxido rojo de hierro	798
15. Circonio molido	93
Espodumena	283
Cuarzo en polvo	400
Oxido de cobalto	93.3
Oxido de cobre	46.8
20. Rutilo	359

Esta mezcla se fundió a 1400°C (2250°F), se en
frió (fritado) en agua fría y se secó a 93°C (200°F), te
niendo la frita resultante la siguiente composición de
óxidos en porcentaje de peso:

-

-

-

-

-

-

	<u>Porcentaje</u>
B ₂ O ₃	2.86
CaO	0.43
Co ₂ O ₃	3.57
5. CuO	1.79
K ₂ O	5.22
Li ₂ O	0.77
Na ₂ O	1.72
P ₂ O ₅	0.56
10. SiO ₂	32.15
TiO ₂	13.21
ZrO ₂	2.30
Fe ₂ O ₃	<u>35.35</u>
TOTAL	99.93

15. En esta frita primaria el óxido de hierro sirve como catalizador de oxidación tal como se describe en la Patente USA 3.671.278 de Borowski. La frita resultante se molió en un molino de bolas convencional utilizando las siguientes añadiduras al molino y haciendo referencia a 100 partes en peso de la frita primaria.

Frita (primaria)	100.00
Frita (secundaria)	20.00
Yeso	1.5
Hidrato de alúmina	0.093
25. NaNO ₂	0.063
Goma de tragacanto	0.063
Bentonita	0.63
Carbonato de magnesio	0.125
Agua	50.00

Cualquiera de los compuestos de los ejemplos 1 a 18 se puede utilizar como frita secundaria.

- Una muestra de 50cm³ del producto procedente del molino contenía de 2 a 3 gramos de frita con un tamaño de partículas que pasaba a través de una criba a 200 según normas USA. Se proyectó una lechada o suspensión acuosa convencional del producto molido sobre una lámina de chapa de acero laminada en frío. Después del secado, la lámina se sometió a horneado utilizando un proceso directo con una temperatura aproximada de 732°C (1350°F) hasta aproximadamente 843°C (1550°F) durante un tiempo de 2 a 5 minutos. Durante este tiempo la frita se fundió y después de enfriarse constituyó un recubrimiento cerámico liso y poroso. El óxido metálico volatilizable se volatilizó lentamente según una amplia gama de temperaturas durante el horneado e inhibió la oxidación de la chapa de acero laminada en frío. A continuación se observó que existía una adherencia excelente de la capa cerámica al sustrato de chapa de acero y que no tenían lugar ampollas o pegado irregular. Tampoco se presentó pérdida de la habilidad o capacidad autolimpiante de la capa de recubrimiento cerámico.

EJEMPLO 20

- Se pesó el compuesto indicado a continuación y se mezcló en un mezclador apropiado.

	<u>Partes en peso</u>
Borax	56
Sosa cáustica	158
Nitrato sódico	34
5. Alúmina calcinada	182
Cuarzo en polvo	418
Oxido rojo de hierro	1664.5
Rutilo	287

Esta mezcla se fundió a 1371°C (2500°F), se
10. enfrió (fritado) en agua fría y se secó a 93°C (200°F),
teniendo la frita resultante la siguiente composición de
óxidos indicados porcentualmente:

	<u>Porcentaje</u>
SiO ₂	15.52
15. B ₂ O ₃	1.35
Na ₂ O	4.49
Al ₂ O ₃	6.68
Fe ₂ O ₃	61.74
TiO ₂	10.22

20. Esta frita se utilizó como compuesto primario
y se molió de modo convencional en un molino de bolas uti
lizando las siguientes adiciones referidas a 100 partes
en peso de la frita primaria.

	Frita (primaria)	100.00
	Yeso	1.50
	Bentonita	0.63
	Goma de tragacanto	1/16
5.	NaNO ₂	1/16
	Hidrato de alúmina	3/32
	Carbonato magnésico	1/8
	Oxido de hierro	6.3
	Oxido de cobre	1.3
10.	Frita portadora de antimonio (secundaria)	14 a 30
	Agua	50

Cualquiera de las fritas mostradas en los ejemplos 1 a 13 se puede utilizar como frita secundaria. Una muestra de 50cm³ del producto molido contenía de 2 a 3 gramos de la frita con un tamaño de partículas que pasaba a través de una malla 200 según normas USA. Se aplicó un recubrimiento en forma de suspensión acuosa del producto molido sobre una lámina de hierro a esmaltar y se horneó como en el ejemplo 19. Se formó una capa cerámica porosa en la cual el óxido de hierro sirvió como catalizador de oxidación. La capa cerámica tenía una excelente adherencia a la lámina de hierro a esmaltar.

Si bien en lo anterior se han descrito varios ejemplos preferibles para la realización de la presente invención, se comprende que ésta se puede practicar de muchas maneras distintas dentro del alcance de las presentes reivindicaciones.

N O T A .

Se reivindica como objeto de esta Patente de

Invención:

- 1.- Procedimiento para el esmaltado al fuego de artículos metálicos, para la constitución de una capa cerámica sobre un sustrato, aplicando a dicho sustrato
5. una frita básica y sometiendo a horneado dicha frita básica, caracterizado por la utilización de una frita principal que contiene un óxido metálico volatilizable seleccionado entre óxido de antimonio, estaño, vanadio, molibdeno, plomo, arsénico y mezclas de los mismos, formando
10. por lo tanto vapores inhibidores de la oxidación de dicho óxido de metal volatilizable durante el horneado.

- 2.- Procedimiento para el esmaltado al fuego de artículos metálicos, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha frita básica contiene aproximadamente
15. entre 10% y 45% en peso de una frita volatilizable que contiene aproximadamente entre 9% a 80% de dicho óxido metálico volatilizable.

- 3.- Procedimiento para el esmaltado al fuego de artículos metálicos, según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha frita volatilizable comprende por
20. 100 partes:

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
Oxido metálico volatilizable	9 a 80
SiO ₂	0 a 35
B ₂ O ₃	0 a 40
5. Na ₂ O	0 a 40
K ₂ O	0 a 25
CaO	0 a 30
Al ₂ O ₃	0 a 30
BaO	0 a 40
10. ZnO	0 a 25
F ₂	0 a 10

El flúor se encuentra presente como fluoruro por lo menos de uno de los metales indicados.

4.- Procedimiento para el esmaltado al fuego

15. de artículos metálicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la fritada principal está adaptada para constituir una capa de recubrimiento cerámica porosa.

5.- Procedimiento para el esmaltado al fuego

20. de artículos metálicos, según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha fritada principal contiene un catalizador de oxidación.

6.- Procedimiento para el esmaltado al fuego

25. de artículos metálicos, según la reivindicación 5, caracterizado porque dicha fritada principal contiene dicho catalizador de oxidación en una cantidad tal que forma de 10% hasta 70% en peso de dicha capa de recubrimiento cerámico, siendo el catalizador de oxidación por lo menos un óxido metálico seleccionado entre los óxidos de cobalto, manganeso, cobre y cromo.
- 30.

7.- Procedimiento para el esmaltado al fuego de artículos metálicos, según la reivindicación 5, caracterizado porque dicha fritada principal contiene óxido de hierro como catalizador de oxidación en cantidad tal que forma

5. de 15 a 70% en peso de dicho recubrimiento cerámico.

8.- Procedimiento para el esmaltado al fuego de artículos metálicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el horneado se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 704°C (1300°F)

10. y 926°C (1700°F).

9.- Procedimiento para el esmaltado al fuego de artículos metálicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato es metálico.

15. Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de Invención, de finida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

10.- "PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO AL FUEGO DE ARTICULOS METALICOS".

Consta la presente memoria de treinta hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, - 7 ABR. 1976

P.A. de FERRO CORPORATION,

ALFONSO DURAN
P. P.



Fdo. Luis Durán Banejam

JR/ga.