



ESPAÑA

19 ES	11 71 23	NUMERO 474.181	10 A1
		FECHA DE PRESENTACION 13.10.78	

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta,

20 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 46 480.8	15 de octubre de 1.977	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C03 7-02, C05C 7-04; C93D 5-00;	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FRITAS DE ESMALTADO DE FONDO DE CHAPAS DE ACERO.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Gebhard Wagner., Dr. Werner Joseph., Otto Krist

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a un procedimiento para el esmaltado de chapas de acero con un esmalte de base libre de fluor y de óxido de aluminio.

5 Los esmaltes de base para chapas de acero están constituidos generalmente de óxidos del silicio, del boro y del aluminio como formadores del reticulado y de los óxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos como transformadores del reticulado, así como de los óxidos de adhesión de los metales pesados cobalto, níquel y cobre. Además contienen por regla general fluor. Este se incorpora en forma de espato  
10 fluor o de otros fluoruros a través de la mezcla de las materias primas. Este contribuye esencialmente a reducir la viscosidad de las fritas de esmalte durante el proceso de esmaltado. Además fomenta la reticulación de la chapa de acero que se oxida durante la cochuración del esmalte.

15 Al fundir estos esmaltes de base en hornos calentados por llamas se transforma en gas una parte del fluor empleado, precisándose por lo tanto de costosas instalaciones purificadoras de los gases de salida para evitar las contaminaciones del medio ambiente. También al esmaltar con estos  
20 esmaltes de base se forman durante el proceso de cochuración, favorecido por el vapor de agua, reducidas cantidades de compuestos volátiles del fluor, que en el mismo recinto del horno conducen a defectos en el esmaltado.

25 Se han realizado ensayos para fundir esmaltes de base sin materias primas que contengan fluor, elevándose para compensar la mayor viscosidad del esmalte el contenido en óxido de boro y/o de los óxidos de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Estos esmaltes presentaron dificultades  
30 en su elaboración, ante todo por la espumación de la superfi-

5 cie esmaltada. Al reposar estas pastas de esmalte de base durante largo tiempo se presentan con relativa rapidez fenómenos de envejecimiento, tales como por ejemplo una licuefacción de la pasta, que solo se podían eliminar pasajeramente mediante reajuste con sales de graduación usuales.

10 Frecuentemente se observan puntos negros en la capa de esmalte de base debidos a una difusión incontrolada del óxido de hierro a partir de la superficie del acero. Tampoco un esmaltado de cobertura a continuación era capaz de cubrir la superficie intranquila del esmaltado de base.

15 Sorprendentemente se ha descubierto que estas desventajas se pueden evitar sin además del fluor también se elimina el óxido de aluminio de la mezcla de fusión. Esto resulta sorprendente máxime cuando normalmente al fundir esmaltes de base se emplean espato pesado y otras materias primas que contienen óxido de aluminio para estabilizar la estructura del cristal y evitar fenómenos indeseados de envejecimiento en la pasta.

20 El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para el esmaltado de chapas de acero caracterizado porque se cochura un esmalte de base libre de fluor y de óxido de aluminio de la siguiente composición

	$\text{SiO}_2$	30-55% en peso
	$\text{B}_2\text{O}_3$	15-28% en peso
25	óxido alcalino	12-21 % en peso
	óxido alcalino-térreo	7-20 % en peso
	$\text{ZnO}$	0-10% en peso
	$\text{CoO}$	0-2% en peso
	$\text{NiO}$	0-2% en peso
30	$\text{CuO}$	0-2% en peso

MnO 0-6% en peso

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-7% en peso

Una fritada de esmalte de base preferente según la presente invención contiene:

5 SiO<sub>2</sub> 31-51% en peso

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17-27% en peso

óxido alcalino 15-19% en peso

óxido alcalino-térreo 10-15% en peso

ZnO 0-10% en peso

10 CoO 0,5-1,5% en peso

NiO 0,5-1,5% en peso

CuO 0-1% en peso

MnO 0-3% en peso

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-5% en peso

15 Como óxidos alcalinotérreos se emplean preferentemente óxido de calcio y/o de bario. Geberalmente se emplean en el esmaltado de base de chapas de acero combinaciones de esmalte de bases de diferente comportamiento de fusión ajustándose la mezcla de la fritada a la temperatura de cochuración, al espesor de la chapa de acero y a la calidad del esmalte de cobertura. Esto valen en igual forma para los esmaltes de base libres de fluor y de óxido de aluminio de la presente invención. Se caracterizan por una excelente estabilidad a la cochuración, superficie lisa, buena adhesión y buena compatibilidad con los esmaltes de cobertura comerciales. En los casos donde no se exija un efecto óptico del esmaltado se pueden emplear los esmaltes de base de la presente invención también sin esmalte de cobertura.

20

25

30 En los esmaltes de base de la presente invención se puede mejorar mediante la adición de materias primas conte-

niendo titanio, circonio y molibdeno la estabilidad de los esmaltados con respecto a los ácidos diluidos o alcali.

Sorprendentemente muestran las pastas de esmalte preparadas con los esmaltes de base de la presente invención unas propiedades de elaboración constantes, también durante un periodo de tiempo largo.

La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.-

Materias primas comerciales, tal y como se emplean para la fabricación de esmaltes, se funden a  $1200^{\circ}\text{C}$  un esmalte de base de la siguiente composición:

	% en peso
$\text{SiO}_2$	51,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	17,0
$\text{Na}_2\text{O}$	12,0
$\text{CaO}$	10,0
$\text{CoO}$	0,5
$\text{NiO}$	1,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,0
$\text{MnO}$	3,0

Después de enfriar bruscamente la fusión en agua y secar los gránulos así obtenidos se moltura en un molino de bolas de porcelana según la siguiente mezcla en el molino hasta que el residuo sobre un tamiz de ancho de malla de  $100\ \mu\text{m}$  sea inferior a un 3%, referido al sólido:

Frita	1000 g
Polvo de cuarzo	100 g
Arcilla de esmalte	75 g
Decahidrato de borax	4 g
Nitrito sódico	1 g

Agua

540 g

5 Con esta pasta de esmalte de base así obtenida se recubren chapas de acero de 100x 100mm y de un espesor de 1 mm, que para su esmaltado se desengrasaron, decaparon y neutralizaron en forma conocida, en la forma usual por aplicación por inmersión de manera que el espesor de la capa de esmalte en estado cochurado ascendiese a 80 hasta 100  $\mu$ m.

10 La chapa de acero esmaltada, cochurada a 840°C en un horno de mufla de laboratorio mostraba una superficie lisa, libre de defectos. La estructura de las burbujas del esmaltado era igualada, la adhesión buena. También después de cochurar dos y tres veces ulteriormente bajo las mismas condiciones, lo que en la práctica se puede realizar para la cochuración de reparaturas y del esmalte de cobertura, se mantuvo impecable el esmaltado.

15 Sobre las chapas esmaltadas cochuradas una o dos veces se aplicó por inmersión un lodo de esmalte blanco de titanio de boro, tal y como se utiliza en la industria de la loza. En el esmaltado obtenido después de secar y cochurar a 20 840°C con un grosor de capa total de 200 hasta 220  $\mu$ m era liso, brillante, uniformemente opastificado, dando un alto poder de cobertura y estaba libre de defectos. La adhesión era buena. También después de la segunda cochuración ulterior, lo que se puede presentar en la práctica, para la cochuración de reparaciones y de decoraciones, estaba el esmaltado impecable.

#### EJEMPLO 2.-

25 De materias primas comerciales, tal y como se emplean para la fabricación de esmaltes, se fundió a 1150 hasta 1200°C un esmalte base de la siguiente composición:

		% en peso
	SiO <sub>2</sub>	46,0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,0
	Na <sub>2</sub> O	15,0
5	CaO	12,0
	MnO	1,0
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
	CoO	0,5
	NiO	1,0
10	CuO	0,5

La frita de esmalte obtenida como en el ejemplo 1 se elaboró como allí descrito a una pasta de esmalte.

Las chapas de acero de 100 x 100 x 1 mm tratadas previamente para el esmaltado y recubiertas por inmersión con esta pasta se cochuraron, después de secar, durante 3 minutos a 820°C en un horno de mufla de laboratorio. El esmaltado de 90 hasta 110  $\mu$ m de espesor presentaba tanto después del primero como también después de ulteriores cochuraciones una superficie lisa impecable. La adhesión era buena.

### 20 EJEMPLO 3.-

De materias primas comerciales, tal y como se emplean para la fabricación de esmaltados, se fundió a 1150 hasta 1200°C un esmalte de base de la siguiente composición:

		% en peso
25	SiO <sub>2</sub>	40,0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,0
	Na <sub>2</sub> O	17,0
	CaO	15,0
	ZnO	2,0
30	CoO	0,5

NiO	1,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0

La frita de esmalte obtenida como en el ejemplo 1 se elaboró a un lodo de esmalte como allí descrito. Las chapas de acero de 100 x 100 x 1 mm previamente tratadas para el esmaltado se recubrieron por inmersión con esta pasa y después de secar se cochuraron durante 3 minutos a 820°C en un horno de mufla del laboratorio. El esmaltado de 90 hasta 110 μm de espesor presentaba tanto después de la primera como también después de repetidas cochuraciones una superficie lisa impecable. La adhesión era buena.

EJEMPLO 4.-

De materias primas comerciales, tal y como se emplean para la fabricación de esmaltes, se fundió a 1100°C un esmalte de base de la siguiente composición:

	% en peso
SiO <sub>2</sub>	31,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,0
Na <sub>2</sub> O	14,0
CaO	10,0
ZnO	10,0
BaO	3,0
CoO	1,0
NiO	1,0
CuO	1,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0

Después de enfriar bruscamente la fusión entre cilindros de acero refrigerados con agua se molturaron las escamas así obtenidas en un molino de bolas de porcelana con la siguiente carga del molino hasta que el residuo sobre un ta-

miz de un ancho de malla de 100  $\mu\text{m}$  ascendió a un 1% referido al sólido

Frita	1000 g
Polvo de cuarzo	200 g
Polvo de circonio	50 g
Arcilla	80 g
Decahidrato de borax	4 g
Nitrito sódico	1 g
Agua	570 g

Con esta pasta de esmalte de base así obtenida se recubrieron chapas de acero de 100 x 100 mm, de un espesor de 0,7 mm, que se habían tratado en forma conocida para el esmaltado de base, por pulverización de manera que el espesor de la capa de esmalte en estado cochurado ascendiese a 70 hasta 90  $\mu\text{m}$ .

La chapa de acero esmaltada, cochurada en un horno de mufla de laboratorio a 800°C durante 3 minutos presentó una superficie sedosa mate, libre de defectos, con estructura de burbujas igualada. La adhesión del esmalte era buena. También después de cochurar varias veces a 800°C se mantuvo el esmaltado libre de defectos.

Sobre las chapas de acero con esmalte de base se aplicó por pulverización con una pistola pulverizadora una pasta de esmalte blanco de titanio tal y como se utiliza para el esmaltado de cocina.

El esmaltado obtenido después de secar y cochurar a 800°C con un espesor de capa total de 170 hasta 200  $\mu\text{m}$  era liso, brillante, uniformemente opacificado con alto poder de cobertura y libre de defectos. El esmaltado mostraba una buena adhesión.

EJEMPLO 5.-

Las fritas de esmalte descritas en los ejemplos y, 2 y 3 se molturaron en un molino de bolas con la siguiente carga del molino hasta el residuo en un tamiz de un ancho de malla de 100  $\mu$ m ascendiese aún 3% referido al sólido.

5	Frita de esmalte según el ejemplo 1	40 kg
	" " " el ejemplo 2	30 kg
	" " " el ejemplo 3	30 kg
	Polvo de cuarzo	15 kg
10	Arcilla	7 kg
	Decahidrato de borax	0,3kg
	Nitrito sódico	0,1kg
	Agua	55 kg

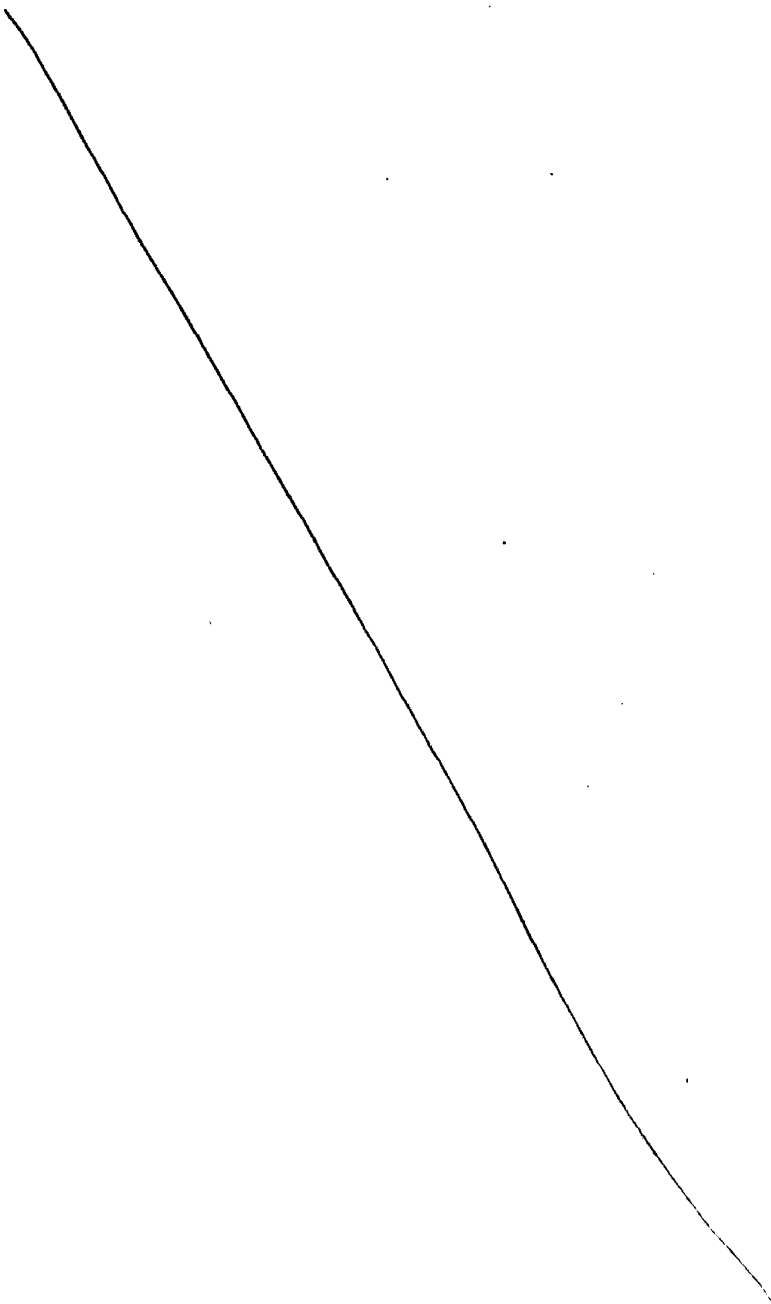
Con esta pasta se recubrieron por inmersión utensilios de cocina de chapa de acero de un 1 mm y un diámetro de 18 cm. Los utensilios así recubiertos se cochuraron, después de secar en un horno de inversión en un taller de esmaltado a una temperatura de 840°C en la zona de inversión y con un tiempo de residencia de unos 7 minutos a más de 800°C. El comportamiento del recubrimiento de la pasta se había ajustado de manera que los utensilios, después de la cochuración, presentase un espesor de capa de esmalte de base de 90 hasta 110  $\mu$ m.

Sobre los utensilios así esmaltados básicamente se aplicó por pulverización y una pasta de esmalte colorante que se había preparado en la forma usual de esmalte transparente, pigmentos de Spinrell, agentes de suspensión, agentes de ajuste y agua.

El esmaltado de base y de cobertura de los utensilios así obtenido presentaba una superficie lisa, brillante, libre de defectos. También una cochuración de decoración ulte-

rior dió un resultado impecable.

5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de fritas de esmaltado de fondo de chapas de acero, libres de fluor y de óxido de aluminio para el esmaltado de chapa de acero, caracte-  
rizado porque en una primera etapa se prepara una combinación  
de materiales de esmaltado de la composición media siguiente:  
SiO<sub>2</sub> de 30 - 55% en peso; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 15 a 28% en peso, óxido alcali-  
no de 12 a 21% en peso; óxido alcalino terreo de 7 a 20% en peso,  
10 óxido de zinc de 0 a 10% en peso; óxido de cobalto de 0 a 2% en  
a 2% en peso; óxido de níquel de 0 a 2% en peso; óxido de cobalto de 0  
a 2% en peso; óxido de manganeso de 0 a 6% en peso y óxido de  
hierro de 0 a 7% en peso y en una segunda etapa la combinación  
se funde a una temperatura comprendida entre 1100 y 1200°C, se  
templa y se muele.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque se prepara en la primera etapa una combina-  
ción cuya composición media es la siguiente:  
SiO<sub>2</sub> de 31 a 51% en peso; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 17 a 27% en peso; óxido alca-  
lino de 15 a 19% en peso; óxido alcalino terreo de 10 a 15% en  
20 peso; óxido de zinc de 0 a 10% en peso; óxido de cobalto de 0,5  
a 1,5% en peso; óxido de níquel de 0,5 a 1,5% en peso; óxido de  
cobre de 0 a 1% en peso; óxido de manganeso de 0 a 3% en peso y  
óxido de hierro de 1 a 5% en peso y, en una segunda etapa, se  
funde se temple y se muele.

25 3.- Procedimiento para la obtención de fritas de  
esmaltado de fondo de chapas de acero, tal y como queda sustan-  
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máqui  
na por una sola cara.

Madrid, 17 AGO 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEGO Y POMEU

p. p. Firmado: Alejandro Calle López