



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 143 402**

⑫ Número de solicitud: 009800469

⑬ Int. Cl.⁷: C03C 8/02

C04B 41/86

H01B 1/08

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **05.03.1998**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2000**

Fecha de concesión: **04.10.2000**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.01.2001**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.01.2001

⑲ Titular/es: **COLOROBIA ESPAÑA, S.A.**
Pol. Ind. Villafames
Ctra. Comarcal 814, Km. 16,3
12192 Villafames, Castellón, ES

⑳ Inventor/es: **Nebot Aparici, Antonio y**
Carda Castelló, Juan B.

㉑ Agente: **Carpintero López, Francisco**

㉒ Título: **Frita dopante adecuada para la fabricación de esmaltes cerámicos conductores.**

㉓ Resumen:

Frita dopante adecuada para la fabricación de esmaltes cerámicos conductores.

La frita contiene una sustancia dopante, preferentemente óxido de antimonio, en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5 % en peso, que, mezclada con un óxido semiconductor, tal como dióxido de estaño, permite obtener sobre un producto cerámico un esmalte vitrificable antielectrostático. El óxido semiconductor, al estar incluido en la fase vítrea componente de la matriz cerámica del esmalte dan a éste una resistividad menor de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Estas fritas son especialmente aplicables a la producción de piezas cerámicas esmaltadas o sinterizadas, por ejemplo, baldosas.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 143 402 B1

DESCRIPCION

Frita dopante adecuada para la fabricacion de esmaltes ceramicos conductores.

5 Campo de la invención

Esta invención se relaciona, en general, con la fabricación de productos cerámicos antielectrostáticos, y, en particular, se refiere a una frita dopante adecuada para fabricar un esmalte vitrificable eléctricamente conductor sobre un material cerámico.

10 Antecedentes de la invención

En ciertas instalaciones se requieren unas condiciones de seguridad especiales para prevenir deflagraciones. Una de estas condiciones hace referencia a la conductividad mínima que han de presentar los
15 suelos con el fin de evitar la acumulación de cargas electrostáticas. La acumulación electrostática en tales instalaciones puede dar lugar a explosiones provocadas por la descarga, que son capaces de provocar la ignición de gases inflamables, como es el caso de quirófanos, o de sustancias explosivas, polvorines, almacenes de sustancias muy inflamables, etc. Asimismo, estudios recientes dirigidos no directamente a la seguridad han constatado que el bienestar de los pacientes hospitalarios y centros de salud mejoran
20 notablemente si las instalaciones incorporan sistemas antielectrostáticos. También resultan convenientes en salas de ordenadores y equipos sensibles a la electricidad estática.

Al objeto de regular la conductividad de los suelos utilizados en instalaciones que requieren dichas condiciones de seguridad, el Ministerio de Industria y Energía dispone de la instrucción MIE BT 025, relativa a instalaciones en locales de pública concurrencia, que establece que los suelos que se instalen
25 en los locales mencionados deberán presentar una resistencia eléctrica máxima de 1 Megaohmio ($M\Omega$) [$1 M\Omega = 10^6$ ohmios (Ω)], aunque si se asegura que un valor superior no favorece la acumulación de cargas electrostáticas peligrosas se podrá admitir una resistencia eléctrica de hasta 100 $M\Omega$. En este mismo sentido apuntan algunas normas de diferentes países europeos en los que se especifican los mismos
30 valores de resistencia eléctrica para los suelos de tales instalaciones, por ejemplo, en Alemania la norma DIN-51953, y en Italia la norma CNR-CEI n. 64-4/73.

Se han propuesto diversas soluciones para obtener suelos con una cubierta conductora. Algunas soluciones se basan en la fabricación de unas baldosas conductoras mientras que otras se relacionan con el
35 empleo de recubrimientos semiconductores.

En relación con la fabricación de baldosas conductores, se pueden citar la patente española n° P8600346, y las solicitudes de patentes europeas n°s EP 86117575 y EP 86101808.

Respecto al empleo de recubrimientos conductores, las soluciones propuestas pueden agruparse en 4
40 grupos dependiendo de los materiales utilizados (materiales orgánicos conductores, materiales conductores embebidos en el vitrificado, óxidos semiconductores y óxidos semiconductores dopados). El empleo de recubrimientos conductores que utilizan óxidos semiconductores dopados se menciona, por ejemplo, en:

- 45 - la solicitud de patente europea n° EP 91200178, que describe un polvo virador que contiene partículas compuestas por óxido de estaño dopado con flúor (en una cantidad inferior al 10 % en peso) que tienen un tamaño de partícula primario menor de 0,2 micrómetros y una resistencia eléctrica específica de, al menos, 50 $\Omega.m$;
- 50 - la solicitud de patente europea n° EP 91402857, que describe una pintura antiestática y radiotransparente para satélites que comprende un pigmento blanco semiconductor, un ligante filmógeno y un disolvente para dicho ligante. El pigmento blanco semiconductor presenta una resistencia eléctrica volumétrica superior a 2,5 $k\Omega/cm^3$ y se obtiene por calcinación entre 700 y 1.000°C de una mezcla de 30 a 73 partes en peso de SnO_2 , de 70 a 27 partes en peso de TiO_2 y de 0,10 a 10 partes en
55 peso de Sb_2O_3 , siendo el total del óxido de estaño y de titanio de 100 partes en peso;
- la solicitud de patente europea n° EP 92100941, que describe un receptáculo para proteger componentes electrónicos de las cargas estáticas que incluye un revestimiento eléctricamente conductor que tiene una resistencia superficial eléctrica de menos de 105 ohmios por cuadrado aproximadamente y el revestimiento disipativo electrostático, no carbonáceo, inorgánico tiene una resistividad
60 superficial eléctrica mayor de 105 ohmios por cuadrado aproximadamente. El material disipativo electrostático no carbonáceo contiene preferentemente partículas de sílice amorfa o de un material que contiene sílice revestido con óxido de estaño impurificado con antimonio;

- la solicitud de patente europea n° EP 94111097, que describe unos compuestos alquil estaño de fórmula $\text{SnR1}_a\text{R2}_b\text{R3}_c$, donde R1 es alquilo, R2 es acetato y R3 trifluoracetato, a es 1 ó 2, b es 1 ó 2, con la condición de que $a+b+c=4$. Con estos compuestos se pueden elaborar unas capas de óxido de estaño dotadas de flúor con capacidad conductora eléctrica sobre superficies de vidrio, cerámica de vidrio y/o esmalte; y
- la solicitud de patente europea n° EP 94113754, que describe un procedimiento para fabricar capas reflectoras de infrarrojos, con capacidad conductora eléctrica, sobre superficies de vidrio, cerámica de vidrio o esmalte que comprende el rociado y descomposición térmica de preparaciones líquidas que contiene compuestos de estaño (IV) y compuestos de flúor como medio de dopación sobre la superficie calentada a una temperatura de 400 a 800°C. Como preparaciones líquidas se utilizan soles de ácidos de estaño (IV) orgánicos estabilizados de forma iónica, que contienen como medio orgánico líquido alcoholes alifáticos o cetonas e iones de flúor en la cantidad suficiente para la dopación. Las capas de óxido de estaño generadas con las preparaciones sobre los sustratos muestran una resistencia superficial reducida.

Adicionalmente, también merece la pena citar las siguientes patentes británicas:

- GB 982.600, que describe una mezcla de SnO_2 y Sb_2O_5 que, calcinada a una temperatura superior a 1.000°C, da lugar a un producto cerámico conductor. En concreto, la mezcla que contiene un 33 % de SnO_2 con una proporción molar de Sb_2O_5 comprendida entre un 1 y un 2 %, calcinada a 1.235°C presenta una resistividad de 1,8 MΩ/cuadrado; y
- GB 1.112.765, que describe una composición que contiene óxido azul de SnO_2 con un 12,5 % de ZnO que presenta propiedades semiconductoras.

No obstante, ninguna de las soluciones proporcionadas hasta la fecha es totalmente satisfactoria, por lo que sigue existiendo la necesidad de disponer de unos materiales cerámicos recubiertos con un esmalte vitrificable antielectrostático adecuados para su empleo en instalaciones donde es necesario evitar la acumulación de cargas electrostáticas. La presente invención proporciona una solución a dicha necesidad existente.

Como es bien conocido, la conductividad eléctrica en los materiales cerámicos, formados por un conjunto de fases cristalinas y vítreas, tiene lugar, básicamente, por dos mecanismos, la conductividad iónica y la electrónica.

La conductividad iónica implica la migración de especies iónicas cargadas a lo largo del material al aplicar un campo eléctrico. Los portadores de carga son los iones más móviles. Esta migración de iones se puede clasificar dentro de 3 tipos: mecanismo de vacantes, mecanismo intersticial y mecanismo de desplazamiento a posiciones intersticiales y creación de vacantes [Henc L.L. y West J.L., *Principles of electronic ceramics*, John Wiley & Sons, N. York (1990); Jurado, J.R., "Propiedades de materiales cerámicos avanzados; Propiedades eléctricas", *Cerámica Información*, 209, 13-23 (1996)]. Los defectos reticulares, en los que se basan estos tres mecanismos, son naturales en las redes cristalinas, ahora bien, su número es limitado y está gobernado por consideraciones termodinámicas (está relacionado con la entropía de Boltzmann) con lo que la conductividad iónica será baja. Un modo de potenciarla es mediante la introducción de iones con diferente carga a los de la matriz, de modo que mediante los mecanismos de compensación de carga se induzcan mayor número de defectos cristalinos.

La conductividad electrónica tiene como portadores de carga a los electrones. Este tipo de conducción se explica mediante la teoría de bandas de energía, según la cual los electrones ocupan una serie de niveles de baja energía, conocidos como banda de valencia, pudiéndose promover a los niveles de energía inmediatamente superiores, que se conocen como banda de conducción. De la facilidad con que el salto entre niveles se produzca se deriva del comportamiento frente a la conducción eléctrica de un material, y ésto está relacionado con la diferencia de energía que presentan estas dos bandas. Los metales, materiales conductores por excelencia, presentan ambas bandas extremadamente próximas; en el caso opuesto se encuentran los aislantes en los que esta diferencia energética es alta y, consecuentemente, estas transiciones se ven prácticamente impedidas, como es el caso de muchos materiales cerámicos. En el caso intermedio se encuentran muchos materiales en los que la magnitud de la barrera energética, unida a la presencia de defectos introducidos por el dopado, les confiere una conductividad de interés, son los semiconductores. Si se dopa con átomos que tengan un electrón más que la matriz se favorece el paso de más electrones a la banda de conducción, son los semiconductores tipo n, en los que la conducción se ejerce por portadores negativos. Si por el contrario, se introducen átomos con un electrón menos se incrementa la concentración de huecos positivos en la banda de valencia, son los semiconductores tipo p, y los portadores de carga

son positivos.

El comportamiento semiconductor del óxido de estaño (II) está ampliamente descrito en la bibliografía [Loch, L.D., "Semiconducting Nature of Stannic Oxide", *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963), 1081; Sahar, M.R. y Hasbullah M., "Properties of the SnO₂-based ceramics", Third Euro Ceramics Vol. 2, 455-460] así como el efecto dopante del óxido de antimonio (III) [Zaharescu, M., Mihiu, S., y Zuca, S., "Contribution to the study of SnO₂-based ceramics. Part I. High temperature interaction of tin (IV) oxide with antimony (III) oxide and copper (II) oxide". *J. Mat. Science*, **26** (1991), 1666-1672; Zuca S., Terzi, M., Zaharescu, M. y Matiasoysky, K., "Contribution to the study of SnO₂-based ceramics. Part II. Effect of various oxide additive on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO₂"; Paria, M.K. y Maiti, H.S., "Electrical conductivity and defect structure of polycrystalline tin dioxide doped with antimony oxide", *J. Mater. Sci.* **17** (1982), 3275].

Compendio de la invención

Esta invención se refiere a una composición de fritas que contiene una sustancia dopante, preferentemente óxido de antimonio, que, mezclada con un óxido semiconductor, preferentemente dióxido de estaño, permite obtener sobre un producto cerámico, tal como una baldosa, un esmalte vitrificable antielectrostático. La frita de la invención presenta una composición con un contenido de óxido dopante comprendido entre 0,1 y 5 % en peso. Los óxidos activos, por ejemplo, SnO₂, al estar incluidos en la fase vítrea componente de la matriz cerámica del esmalte dan a éste una resistividad menor de 10⁶ Ω.cm.

En el sentido utilizado en esta descripción el término "frita" se refiere a una "composición cerámica que ha sido fundida solidificada para formar un vidrio y granulada". (Las fritas constituyen una parte importante de las cargas usadas en la composición de esmaltes. La finalidad de esta pre-fusión es insolubilizar los componentes solubles o tóxicos combinándolos con la sílice u otros óxidos). Análogamente, el término "dopar" significa "introducir en un semiconductor impurezas con el fin de modificar su comportamiento", tal como es aceptado por la Real Academia de la Lengua Española.

A diferencia de las composiciones descritas en el estado de la técnica, especialmente las que se refieren a esmaltes formados por óxidos semiconductores dopados, la presente invención no se refiere a, y por tanto, no reivindica la composición del esmalte, sino la composición de la frita, que mezclada con el óxido semiconductor y aplicada sobre la superficie cerámica, mediante métodos convencionales, da lugar a un esmalte conductor.

Aunque para formar el esmalte conductor se puede partir de diferentes óxidos dopantes, por ejemplo, Li₂O, CuO, Sb₂O₃, Sb₂O₅, Bi₂O₃, V₂O₃, V₂O₅ y sus mezclas, y de diferentes óxidos semiconductores, tales como los de la serie del Cr, Fe, Nb, Sn, Ti y Zn, por ejemplo, Cr₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂, TiO₂ y ZnO, los ensayos realizados han puesto de manifiesto que los mejores resultados se obtienen con el binomio Sb₂O₃ y SnO₂, y que, precisamente, la utilización del óxido de antimonio (III) como elemento dopante del dióxido de estaño, presenta, además, una particularidad que hace recomendable la preparación de una frita previa con un elemento dopante.

En efecto, como más adelante se expondrá, los óxidos de antimonio presentan una cierta volatilidad que hace difícil la preparación de un esmalte con la proporción adecuada de antimonio, aparte de los problemas que la toxicidad [la DL₅₀ en ratones del Sb₂O₃ es mayor de 20 g/kg según Smyth y otros (*J. Industrial. Hyg. Toxicol.* **30**, 63, (1948)) y la DL₅₀ en ratones del Sb₂O₅ es mayor de 4 g/kg según F. Bradley (*Ind. Hyg. Sect.* **2**, 15, (1941))] de los humos puede dar lugar cuando el esmalte se prepara en instalaciones que no reúnen las condiciones convenientes de seguridad en la captación de los humos; es evidente que al fabricante le será más útil partir de una frita en la que el antimonio se encuentra en la proporción adecuada y fijo. Pero con ser ya importante la consideración anterior existe otra fundamental para el ceramista, el color conseguido en el esmalte. Se ha visto que, cuando se prepara un esmalte utilizando composiciones en las que se encuentran previamente mezclados los óxidos de estaño y antimonio, el esmalte obtenido no tiene un color blanco (o más exactamente neutro) sino que presenta una tonalidad más o menos gris, dependiente además del tiempo y forma de realizar el calentamiento; sin embargo, si se prepara previamente la frita conteniendo la cantidad apropiada de antimonio y ésta se mezcla con el óxido de estaño, el esmalte obtenido es blanco.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona una frita dopante adecuada para la fabricación de esmaltes cerámicos conductores, en adelante, frita de la invención, formada por un 45 a 65 %, en peso, respecto al total, de SiO₂,

y un 55 a 35 %, en peso, de una mezcla de óxidos que comprende:

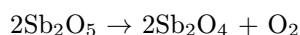
- al menos, un óxido de un elemento divalente, en una proporción, en peso, comprendida entre 3 y 35 %;
- al menos, un óxido de un elemento trivalente, en una proporción, en peso, comprendida entre 3 y 25 %; y
- un óxido de un elemento dopante seleccionado del grupo formado por Li_2O , CuO , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_5 y sus mezclas, en una proporción, en peso, comprendida entre 0,1 y 5 %.

Los óxidos de elementos divalentes responden a la fórmula Me(II)O , donde Me(II) es un elemento divalente, por ejemplo, Ca, Mg, Zn, etc. La frita de la invención puede contener una mezcla de distintos óxidos divalentes en una proporción, en peso, referida a la suma de todos ellos, comprendida entre 3 y 35 %. En una realización particular, la frita de la invención contiene una mezcla de óxidos de Ca, Mg, Zn, Ba y Pb (II).

Los óxidos de elementos trivalentes responden a la fórmula $\text{Me(III)}_2\text{O}_3$, donde Me(III) es un elemento trivalente, por ejemplo, Al, B, etc. La frita de la invención puede contener una mezcla de distintos óxidos trivalentes en una proporción, en peso, referida a la suma de todos ellos, comprendida entre 3 y 25 %. En una realización particular, la frita de la invención contiene una mezcla de óxidos de Al y B.

Adicional y opcionalmente, la frita de la invención puede contener un óxido de un elemento monovalente en una proporción, en peso, comprendida entre 0 y 16 %. El óxido del elemento monovalente responde a la fórmula $\text{Me(I)}_2\text{O}$, donde Me(I) es un elemento monovalente, por ejemplo, Na, K, Li, etc. La frita de la invención puede contener una mezcla de distintos óxidos de elementos monovalentes en una proporción, en peso, referida a la suma de todos ellos, comprendida entre 0 y 16 %. En una realización particular, la frita de la invención contiene una mezcla de óxidos de Na y K. Preferentemente, el óxido dopante es el Sb_2O_3 .

Como es bien conocido, existen dos óxidos de antimonio, el óxido de antimonio (III) y el óxido de antimonio (V). Este último, según Simon y Thaler [*Z. Anorg. Chem.*, **162**, 253 (1927)], al calentarlo pierde oxígeno dando primero $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ y posteriormente Sb_2O_4 según una reacción extraordinariamente lenta. Actualmente se sabe que esta descomposición empieza a temperaturas ligeramente superiores a 300°C y a partir de los datos de I. Barin [*Thermochemical data of Pure Substances*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, (1989)] para el Sb_2O_5 y de I. Barin [*Thermochemical data of Pure Substances*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, (1993)] para el Sb_2O_4 puede calcularse el equilibrio químico



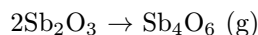
obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

T, °C	$\Delta H, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta G, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	P_{O_2} (bar)
280	134,925	223,691	11,191	0,0877
290	135,188	224,161	8,952	0,1478
300	135,452	224,626	6,708	0,2447
310	135,719	225,087	4,459	0,3986
320	135,987	225,544	2,206	0,6393
330	136,258	225,996	-0,052	1,010

ES 2 143 402 B1

El Sb_2O_3 es un producto que funde a 655°C pero presenta dos cambios alotrópicos a 606°C y 631°C . En fase de vapor se presenta como un dímero, Sb_4O_6 , y a partir de los datos de I. Barin [*Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, (1991)] y de Knacke [O. Knacke, O. Kubaschewski y K. Hesselman *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin (1991)] puede calcularse el equilibrio químico



obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

T, °C	$\Delta H, \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta S, \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\Delta G, \text{kJ.mol}^{-1}$	$P_{\text{Sb}_4\text{O}_6}$ (bar)
1.100	35,589	6,633	26,481	0,0983
1.150	31,678	3,835	26,220	0,1090
1.200	27,808	1,163	26,096	0,1187
1.250	23,980	-1,393	26,102	0,1273
1.300	20,119	-3,841	26,233	0,1346
1.350	16,442	-6,187	26,484	0,1405
1.400	12,733	-8,438	26,850	0,1451
1.450	9,062	-10,60	27,327	0,1484

El Sb_2O_4 , que se forma al descomponerse el Sb_2O_5 a una temperatura relativamente baja, según se ha expuesto más arriba, es estable hasta unos 1.300°C , descomponiéndose a su vez en trióxido de antimonio y oxígeno según la reacción:



Por consiguiente, no hay, en principio, ninguna razón para añadir el óxido de antimonio como antimonio (III) o como antimonio (V), ya que después del calentamiento se formará antimonio (III). No obstante, dado que el efecto dopante lo produce el antimonio (III) resulta, por tanto, conveniente, aunque no imprescindible, añadirlo en forma de óxido de antimonio (III).

En una realización particular de esta invención, se proporciona una frita que tiene la siguiente composición:

Especie	% en peso respecto al total	Valor tipo (%)
SiO_2	45 - 65	58
Na_2O	0,1 - 6	1
K_2O	0,1 - 6	5
CaO	3 - 15	11
MgO	0,5 - 6	3
ZnO	0 - 15	11
Al_2O_3	3 - 12	3
B_2O_3	0,5 - 12	3
Sb_2O_3	0,1 - 5	3

El óxido dopante, Sb_2O_3 , presente en la composición de la frita en la cantidad señalada [entre un 0,1 % y un 5 % en peso] permite, según lo expuesto anteriormente, dar al vidriado obtenido a partir de su mezcla con un óxido semiconductor, las propiedades conductoras.

5 Aunque los mejores resultados se han obtenido mediante la adición de Sb_2O_3 a la composición tipo arriba indicada, este compuesto puede sustituirse por otro óxido dopante de los indicados antes.

La frita de la invención puede obtenerse mediante la mezcla, por medios convencionales, de las materias primas que aportan los óxidos componentes, y posterior fusión de la mezcla obtenida a una temperatura comprendida entre 1.100 y 1.550°C, preferentemente a 1.500°C. Tras la solidificación del producto fundido éste está dispuesto para su comercialización.

La frita de la invención es adecuada para preparar un esmalte conductor sobre un material cerámico. La frita es de especial aplicación a la producción de piezas cerámicas esmaltadas o sinterizadas, por ejemplo, baldosas. Una aplicación concreta de la frita de la invención es la obtención de baldosas, o cualquier otro producto cerámico, mediante su vitrificado tras la mezcla de la frita de la invención con un óxido semiconductor, tal como los de la serie de Fe, Cr, Ti, Nb y/o Zn, preferentemente el SnO_2 .

Para conseguir el esmalte conductor, se mezcla la frita solidificada de la invención con un óxido semiconductor, por ejemplo, dióxido de estaño o un material que lo contenga preferentemente en una proporción superior al 85 %, siempre que las impurezas que forman el 15 % restante puedan considerarse cerámicamente no perjudiciales (sílice, silicatos, etc.). La mezcla (esmalte crudo), que contiene un porcentaje de óxido semiconductor comprendido entre un 5 y un 50 % en peso, preferentemente un 30 %, lo que supone una proporción frita:óxido semiconductor comprendida entre 19 y 1, preferentemente 3, se distribuye sobre el soporte cerámico según métodos convencionales, de forma que al recibir el pavimento pueda haber contacto eléctrico entre las baldosas, material de fijación y punto de descarga. A continuación, se procede al calentamiento a una temperatura comprendida entre 1.000 y 1.250°C siguiendo un ciclo térmico convencional.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar formas concretas de realizar la presente invención sin que deban ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

35 *Preparación de una frita dopante*

Se preparó una frita dopante, adecuada para la fabricación de esmaltes cerámicos conductores, que presentaba la siguiente composición porcentual:

Oxido	% en peso respecto al total
SiO_2	56,24
CaO	10,44
ZnO	10,44
Al_2O_3	5,20
B_2O_3	5,20
K_2O	5,20
MgO	3,12
Na_2O	1,04
Sb_2O_3	3,12

Para la obtención de dicha frita dopante se utilizaron las materias primas que se indican más abajo.

ES 2 143 402 B1

	Materia prima	%	Tipo
5	Cuarzo	30,85	Sibelco SE-6
	Nitrato potásico	2,25	
	Carbonato cálcico	9,41	
	Oxido de zinc	7,16	
10	Acido bórico	5,38	
	Dolomita	10,24	Incusa F-100
15	Feldespató potásico	31,72	
	Oxido de antimonio	2,99	

Las materias primas se mezclaron en las cantidades señaladas y la composición resultante se fundió a 1.480°C hasta que, acabada la reacción, la masa era fundida y uniforme (sin infundidos). La frita fundida se solidificó vertiéndola sobre agua. Esta frita puede proporcionar un esmalte vitrificable con una resistencia de $0,8 \times 10^{-6} \Omega$.

Ejemplo 2

Preparación de un esmalte

Se puede preparar un esmalte vitrificable anti-electrostático a partir de la frita dopante del Ejemplo 1 mezclando dicha frita, una vez escurrida y seca, con óxido de estaño en la siguiente relación:

30	Frita	67 % (en peso)
	Oxido de estaño	33 % (en peso)

En otra realización particular, la frita dopante del Ejemplo 1 se puede mezclar con óxido de estaño y con una carga de aditivos para el esmalte obteniéndose la siguiente composición:

35	Frita dopante del Ejemplo 1	167,5 g
	Oxido de estaño	82,5 g
	Carga de aditivos para el esmalte:	
40	Caolín d'Arvor	19,0 g
	Agua	87,5 g
	Carboximetilcelulosa (CMC)	0,5 g
	Hexametáfosfato sódico (HMF)	0,25 g

La composición resultante se somete a molturación en un molino rápido de laboratorio hasta conseguir un rechazo de 45 micras inferior al 3 %.

A continuación, 25 g de dicha composición (esmalte crudo) molida se aplican a pistola sobre una pieza de gres, de 33 x 33 cm, con engobe estándar, y, posteriormente, se cuece en un horno industrial de rodillos a 1.140°C y 40 minutos de ciclo.

El esmalte cocido presenta un color blanco y una superficie satinada. La resistencia eléctrica del esmalte medido entre dos puntos de su superficie es $0,8 \times 10^{-6} \Omega$.

La carga de aditivos para el esmalte, si se desea, puede contener también un pigmento cerámico con lo que la coloración del esmalte resultante se puede variar a voluntad.

REIVINDICACIONES

1. Una frita dopante adecuada para la fabricación de esmaltes cerámicos conductores, **caracterizada** porque está compuesta por un 45 a 65 %, en peso, respecto al total, de SiO_2 , y un 55 a 35 %, en peso, de una mezcla de óxidos que comprende:
- al menos, un óxido de un elemento divalente, en una proporción, en peso, comprendida entre 3 y 35 %;
 - al menos, un óxido de un elemento trivalente, en una proporción, en peso, comprendida entre 3 y 25 %; y
 - un óxido de un elemento dopante seleccionado del grupo formado por Li_2O , CuO , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_5 y sus mezclas, en una proporción, en peso, comprendida entre 0,1 y 5 %.
2. Frita según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de óxidos contiene una mezcla de distintos óxidos divalentes en una proporción, en peso, referida a la suma de todos ellos, comprendida entre 3 y 35 %.
3. Frita según la reivindicación 2, en la dicha mezcla de óxidos de elementos divalentes está compuesta por una mezcla de óxidos de Ca, Mg, Zn, Ba y Pb (II).
4. Frita según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de óxidos contiene una mezcla de distintos óxidos trivalentes en una proporción, en peso, referida a la suma de todos ellos, comprendida entre 3 y 25 %.
5. Frita según la reivindicación 4, en la dicha mezcla de óxidos de elementos trivalentes está compuesta por una mezcla de óxidos de Al y B.
6. Frita según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de óxidos comprende, además, al menos, un óxido de un elemento monovalente en una proporción, en peso, de hasta el 16 %.
7. Frita según la reivindicación 6, en la que dicha mezcla de óxidos contiene una mezcla de distintos óxidos monovalentes en una proporción, en peso, referida a la suma de todos ellos, de hasta un 16 %.
8. Frita según la reivindicación 7, en la dicha mezcla de óxidos de elementos monovalentes está compuesta por una mezcla de óxidos de Na y K.
9. Frita según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho óxido dopante es el Sb_2O_3 .
10. Frita según la reivindicación 6, que presenta la siguiente composición:

Especie	% en peso respecto al total
SiO_2	45 - 65
Na_2O	0,1 - 6
K_2O	0,1 - 6
CaO	3 - 15
MgO	0,5 - 6
ZnO	0 - 15
Al_2O_3	3 - 12
B_2O_3	0,5 - 12
Sb_2O_3	0,1 - 5

11. Frita según la reivindicación 10, que presenta la siguiente composición:

ES 2 143 402 B1

Especie	% en peso respecto al total
SiO ₂	58
Na ₂ O	1
K ₂ O	5
CaO	11
MgO	3
ZnO	11
Al ₂ O ₃	3
B ₂ O ₃	3
Sb ₂ O ₃	3

12. Un procedimiento para la fabricación de una frita dopante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende mezclar las materias primas que aportan los óxidos componentes, fundir la mezcla obtenida a una temperatura comprendida entre 1.100 y 1.550°C y dejar solidificar el producto fundido.

13. Un procedimiento para obtener un esmalte vitrificable antielectrostático sobre un producto cerámico que comprende mezclar la frita solidificada obtenible según el procedimiento de la reivindicación 12 con un óxido semiconductor, en una cantidad comprendida entre 50 y 95 % en peso de la frita y 50 y 5 % en peso del óxido semiconductor y distribuir dicho esmalte crudo sobre un soporte cerámico y calentar a una temperatura comprendida entre 1.000 y 1.250°C para vitrificarlo.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicho óxido semiconductor se selecciona del grupo formado por los óxidos semiconductores de la serie de óxidos de Cr, Fe, Sn, Ti, Nb y Zn.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicho óxido semiconductor es el SnO₂.

16. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicho esmalte vitrificable obtenido tiene una resistividad menor de 10⁶ Ω.cm.

17. Un producto cerámico recubierto con un esmalte vitrificable antielectrostático obtenible según el procedimiento de la reivindicación 13.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 143 402
⑫ N.º solicitud: 009800469
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 05.03.1998
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C03C 8/02, C04B 41/86, H01B 1/08

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3658583 A (YUTAKA OGAWA, N.) 25.04.1972, todo el documento.	1-17
A	GB 1213621 A (STEATITE AND PORCELAIN PRODUCTS LTD) 25.11.1970, todo el documento.	1-17
A	BASE DE DATOS HCAPLUS en STN. AN 1989:178338, JP 63-270371 A (INAX CORP.) 08.11.1988, resumen.	1-17
A	FR 2203783 A (SOLVAY & CIE) 17.05.1974, todo el documento.	1,13-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe 13.03.2000	Examinador N. Vera Gutiérrez	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------