



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 521**

51 Int. Cl.:  
**C03C 8/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06011174 .7**

96 Fecha de presentación : **31.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1734017**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de fritas para azulejos antiguos.**

30 Prioridad: **06.06.2005 TR a 2005 02115**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.04.2011**

73 Titular/es: **TÜBİTAK-TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNOLOJİK VE ARASTIRMA KURUMU  
Tübitak Marmara Arastirma Merkezi  
Malzeme Enstitüsü  
P.K.21, 41470, Gebze/Kocaeli, TR**

72 Inventor/es: **Okyar, Fusun**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 357 521 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 357 521 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de fritas para azulejos antiguos.

### 5 Antecedentes de la invención

#### Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a la fabricación de fritas alcalinas de plomo que contienen dióxido de estaño que representan esmaltes de azulejos antiguos pero que presentan una solubilidad de plomo baja.

#### Descripción de la técnica anterior

15 Aunque, hasta la fecha, se han realizado muchos estudios sobre la fabricación de fritas, todavía no se ha estudiado la frita transparente que contiene dióxido de estaño, el cual es el componente principal de los esmaltes utilizados para recubrir sustratos de azulejos similares a los antiguos a base de cuarzo y que presenta valores de solubilidad de plomo bajos.

En general, se han realizado estudios de patentes relacionadas:

- procedimiento para fabricar una frita de color, opaca o transparente,
- procedimiento para fabricar fritas agrupadas según su contenido en óxido,
- propiedades según sus composiciones.

20 El documento de patente US nº 6.436.857 describe un procedimiento para inducir un cambio del índice de refracción en un material vítreo de silicato de plomo e irradiar el material vítreo de silicato de plomo para aumentar el índice de refracción. El procedimiento en dicha invención proporciona materiales de silicato de plomo que presentan una gran fotosensibilidad, térmicamente estable. Los materiales vítreos de silicato de plomo formados en dicha invención pueden utilizarse en telecomunicaciones, óptica integrada y tecnologías de almacenamiento de datos.

30 El documento de patente US nº 4.311.504 describe un procedimiento para recubrir un cuerpo vítreo, vitrocerámico o cerámico con un esmalte que incluye una frita de color que presenta una coloración brillante. La frita de color mencionada en la invención es sin plomo y se prepara para obtener colores de amarillos a marrones si consiste en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y un color rojo brillante si consiste en sulfoseleniuro de cadmio. Dichos colores térmicamente estables pueden aplicarse mediante cocción sobre sustratos vítreos, vitrocerámicos y cerámicos a temperaturas entre aproximadamente 700 y 950°C y puede obtenerse un recubrimiento homogéneo.

40 En el documento de patente JP 2001 302279, se describe un procedimiento de fabricación de vidrio sin plomo, de bajo punto de fusión y que incluye óxido de estaño. Pretende obtener un vidrio que pueda utilizarse para sellar, recubrir y que pueda proporcionar un producto calcinado con propiedades de aislamiento eléctrico excelentes. La invención mencionada en el documento de patente US nº 4.232.185 se refiere a un aislante eléctrico que presenta un recubrimiento de esmalte semiconductor sin plomo que contiene óxido de estaño. Los documentos de patente JP 2000 239042 y JP 2001 048580 describen un procedimiento de fabricación de fritas de plomo que pueden utilizarse como vidrio de sellado para tubos de rayos catódicos.

50 La invención mencionada en el documento de patente GB 982 600 se refiere a esmaltes conductores para el control de la distribución de potencial eléctrico por la superficie de un artículo y, por tanto, para la reducción de la tendencia a la descarga eléctrica. El recubrimiento eléctricamente conductor contiene de un 25 a un 45% en peso de una mezcla de dióxido de estaño y pentóxido de antimonio. El recubrimiento es útil para azulejos de suelo y pared, particularmente para salas de operaciones y lugares en los que son probables las cargas de electricidad estática.

55 La invención de la patente US 2004 0084659 proporciona un producto de esmalte semiconductor constituido por dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) que presenta un coeficiente de expansión térmica bajo sin afectar negativamente a otras características del esmalte y que cuando se aplica como aislante, alcanza la resistencia mecánica mejorada del aislante. Se utiliza como material aislante, que se recubre con el esmalte semiconductor producido.

60 En el documento de patente US nº 5.747.395, la invención se refiere a composiciones vítreas que incluyen dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ , 5-15% en peso), que presentan una toxicidad mínima y están sustancialmente libres de óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ). Éste puede utilizarse en la producción de pinturas cerámicas, esmalte y cuerpo cerámico, en vajillas de barro y porcelana para el fin de decoración.

65 La invención mencionada en el documento de patente US nº 6.043.171 se refiere a composiciones vítreas sin plomo que incluyen dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) para esmaltar y decorar vidrio o vitrocerámica que presenta un alto contenido en cuarzo. Aunque generalmente se utiliza óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ) como flujo para proporcionar una buena adhesión esmalte-sustrato y reducir la tensión, se prefieren otros materiales alternativos debido a sus propiedades tóxicas. Se

## ES 2 357 521 T3

utiliza de un 10 a un 27% en peso de óxido de boro ( $B_2O_3$ ) por su efecto de reducción de la viscosidad, se utilizan sílice ( $SiO_2$ ), alúmina ( $Al_2O_3$ ) y cantidades reducidas de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ), 0-3% en peso, para la formación de una red vítrea. Materiales alternativos al óxido de plomo ( $PbO$ ) son el óxido de boro ( $B_2O_3$ ), flúor (F) y óxidos alcalinos.

5

La presente invención "Procedimiento de fabricación de fritas para azulejos antiguos" difiere de la patente US nº 6.043.171 en el modo de proporcionar una fritita y un esmalte que presenta propiedades de composición similares a los esmaltes de azulejos similares a los antiguos, propiedades de baja liberación de plomo y alta dureza.

10

Las fritas y esmaltes de tipo antiguo se describen, por ejemplo, en "The Technology of Frit Making in Iznik", Key Engineering materials Vols. 264-268 (2004) págs. 2391-2394, "Lead Glazes in Antiquity - Methods of Production and Reasons for Use", Archaeometry 40(2) (1998), págs. 241-260 y "The Production Technology of Iznik Pottery - A Reassessment", Archaeometry 46(3) (2004), págs. 421-437.

15

Las fritas que contienen dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) que se definen en los documentos de patente facilitados anteriormente, se utilizan con adición de óxido de antimonio ( $Sb_2O_3$ ) para controlar las propiedades eléctricas en lugar de utilizarlas para la decoración de tipo antiguo. No se ha realizado ningún estudio acerca de estos tipos de fritas que son un constituyente principal del esmalte preparado, que se utiliza para recubrir azulejos de tipo antiguo (por ejemplo Iznik Ceramics, Islamic Ceramics).

20

### **Problema técnico que debe solucionarse**

25

Actualmente, la composición de las fritas tradicionales utilizadas en la fabricación de cerámica de tipo antiguo difiere de la composición de esmalte de los azulejos antiguos originales. La composición de esmalte, constituida por la fritita definida en la presente patente, es similar a la composición de esmaltes de azulejos antiguos cuando se comparan según los resultados que se obtienen de los estudios de caracterización de azulejos antiguos. Existe una gran demanda en la industria de la cerámica, el vidrio y el esmalte de fabricar cerámica de tipo antiguo de calidad de museo.

30

### **Breve descripción de la invención**

30

El presente documento de patente está relacionado con el procedimiento de fabricación de una fritita que se utiliza como componente principal de un esmalte que es compatible con composiciones de esmalte de azulejos antiguos para recubrir materiales similares a los antiguos.

35

Las fritas alcalinas de plomo que contienen dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) pueden utilizarse en la fabricación de azulejos antiguos y esmaltes de solubilidad de plomo en el límite permisible.

### **Descripción detallada de la invención**

40

El presente documento de patente se refiere al procedimiento de fabricación de fritas alcalinas de plomo que contienen dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) que presentan una composición de esmalte similar a los esmaltes de azulejos antiguos.

45

La fritita definida en la presente patente puede prepararse mezclando entre sí óxido de plomo, dióxido de estaño y una fuente de sílice y fundiendo y si se prefiere puede verterse la mezcla fundida directamente en agua fría para que sea fácil de moler.

50

La fritita alcalina de plomo que incluye dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) de la presente invención presenta de un 0 a un 5% de dolomita ( $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ), de un 5 a un 7% de vidrio de desecho incoloro, de un 20 a un 25% de bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ ), de un 30 a un 40% de cuarzo o arena como fuente de sílice ( $SiO_2$ ), de un 0 a un 3% de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) y de un 25 a un 30% de plomo rojo ( $Pb_3O_4$ ) en peso. En peso, también se añaden a la mezcla de un 1 a un 5% de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) y, en cantidades traza,  $CoO$  para proporcionar un aspecto ligeramente azulado a la superficie.

55

La fuente de sílice puede ser o bien cuarzo o bien arena. El desecho de vidrio de sosa y cal en fragmentos como fuente de vidrio se muele y se utiliza como polvo de vidrio. La distribución del tamaño de grano del cuarzo y el vidrio utilizados en la mezcla es respectivamente de 100 a 225  $\mu m$  y de 30 a 100  $\mu m$ . La mezcla se funde a una temperatura comprendida entre 1.000°C y 1.250°C durante 3,5 h. La mezcla fundida puede verterse directamente en agua fría para que sea fácil de moler.

60

65

A partir de esta fritita producida, se prepara un esmalte que presenta propiedades similares a los esmaltes de azulejos antiguos. La mezcla de esmalte se prepara tras moler la fritita en un molino de bolas de la manera habitual. La fritita producida constituye un 99% en peso de contenido seco de la mezcla de esmalte. La densidad y la viscosidad de la mezcla se ajustaron respectivamente entre 1,7 y 1,8  $g/cm^3$  y entre 30 y 45 s con una copa Ford 4 añadiendo tanto desfloculante como agua. El esmalte homogeneizado se aplicó mediante cualquiera de los procedimientos de pulverización o inmersión o vertido sobre un sustrato que presenta un coeficiente de expansión térmica adecuado. Tras el secado, se vitrifica mediante cocción a una temperatura comprendida entre 900°C y 960°C y se enfría lentamente.

## ES 2 357 521 T3

Los coeficientes de expansión térmica de las fritas producidas están en el intervalo de  $10-15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  a  $20-500^{\circ}\text{C}$ ; Tg (temperatura de transición vítrea) y el punto Tm (punto de fusión) son de  $455^{\circ}\text{C}$  y  $550^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

La mejor compatibilidad (correspondencia) entre el sustrato y el esmalte se proporciona cuando el coeficiente de expansión térmica del sustrato está en el intervalo de  $15-20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  a  $20-500^{\circ}\text{C}$ .

La solubilidad de plomo de la frita y el esmalte producido a partir de esta frita es de  $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^2$ .

El valor de microdureza Vickers medido es de entre 4,9 y 5,9 GPa.

Se cree que la frita alcalina de plomo que contiene dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es apta para su utilización en las composiciones de esmalte de azulejos antiguos de calidad de museo con aplicaciones modernas.

Una de las áreas de aplicación de este producto de frita es su utilización en una composición de esmalte o como componente vítreo que se prepara para recubrir los azulejos de suelo y pared de lugares en los que se exige un aspecto estético.

### Ejemplos

A continuación se proporcionan algunos ejemplos de la frita alcalina de plomo que contiene dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y un esmalte transparente, incoloro, que presenta una buena resistencia química. Las tasas de mezcla de algunas composiciones constituidas por vidrio, una fuente de sílice, plomo rojo, dolomita, bicarbonato de sodio,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{CoO}$  se proporcionan a continuación en peso:

		% en peso	
		Ejemplo 1	Ejemplo 2
	Dolomita	2,00	-
	Ceniza de sosa	24,00	25,00
	Cuarzo	37,00	38,00
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	1,00	-
	Vidrio	7,00	7,00
	Plomo rojo	29,00	30,00
	$\text{SnO}_2$	4,00	4,00

En el grupo de los ejemplos 1-2, la fuente de sílice es cuarzo. Puede añadirse  $\text{CoO}$  en cantidades traza. En ambos ejemplos, se mezclan los materiales de partida en las cantidades dadas, entonces se funden a una temperatura comprendida entre  $1.000^{\circ}\text{C}$  y  $1.250^{\circ}\text{C}$  durante 3,5 h. Puede verterse la mezcla fundida directamente en agua fría para que sea fácil de moler.

		% en peso	
		Ejemplo 3	Ejemplo 4
	Dolomita	2,00	-
	Ceniza de sosa	24,00	25,00
	Arena	37,00	38,00
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	1,00	1,00
	Vidrio	7,00	7,00
	Plomo rojo	29,00	29,00
	$\text{SnO}_2$	4,00	4,00

## ES 2 357 521 T3

En el grupo de los ejemplos 3 y 4, la fuente de sílice es arena. Puede añadirse CoO en cantidades traza. Como fuente de vidrio, se muelen desechos de vidrio de sosa y cal en fragmentos (vidrio de ventanas, desechos de vidrio incoloros) y se utilizan como polvo de vidrio. En ambos ejemplos, se mezclan los materiales de partida tal como plomo rojo, arena, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, dolomita (ejemplo 3), vidrio y un 3-4% en peso de SnO<sub>2</sub> en las cantidades dadas, a continuación se funden a una temperatura comprendida entre 1.000°C y 1.250°C durante 3,5 h. Puede verterse la mezcla fundida directamente en agua fría para que sea fácil de moler.

Los azulejos antiguos (por ejemplo Iznik Ceramics, Islamic Ceramics) presentan un elevado contenido en cuarzo y un coeficiente de expansión térmica bajo. El óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) que es constituyente de la frita aumenta la durabilidad química y el índice de refracción y proporciona un aspecto de mayor profundidad al esmalte transparente en las superficies decoradas. La utilización en diversos esmaltes con diversos sustratos compatibles que presenten una expansión térmica adecuada puede ampliar el área de aplicación de esta frita producida.

### Procedimiento para la aplicación de la invención a la industria

Los materiales cerámicos decorativos similares a los antiguos que se recubren con un esmalte preparado a partir de la frita definida en la presente patente se utilizan para decoración a modo de material de construcción, como recubrimientos tanto interiores como exteriores en forma de azulejos.

La solubilidad de plomo de la frita y el esmalte mencionados en la presente patente es de 0,2 mg/dm<sup>2</sup> que está en los límites de solubilidad permisibles. Se muestran una elevada resistencia química y una baja solubilidad de plomo de manera preferente en estos productos, sin ningún inconveniente y los hacen útiles.

Actualmente, la composición de las fritas y los esmaltes tradicionales utilizados en la fabricación de cerámica de tipo antiguo difiere de la composición de frita y esmalte de los azulejos antiguos originales. Hoy en día, es posible utilizar azulejos similares a los antiguos mediante la modernización y la producción de cerámica de tipo antiguo de calidad de museo. Existe una gran necesidad de ello en la industria de la cerámica, el vidrio, el esmalte y la construcción y en los estudios de restauración.

# ES 2 357 521 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de fabricación para producir un esmalte transparente para azulejos antiguos de tipo Iznik que consiste en presentar un intervalo de coeficientes de expansión térmica de  $10\text{-}15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  a  $20\text{-}500^{\circ}\text{C}$  y estando el punto Tg (temperatura de transición vítrea), el punto Tm (punto de fusión) en el intervalo comprendido entre  $450$  y  $465^{\circ}\text{C}$  y entre  $550$  y  $565^{\circ}\text{C}$  respectivamente y presentando una densidad de  $1,7$  a  $1,8 \text{ g/cm}^3$  y una viscosidad de  $30$  a  $45$  s con una copa Ford 4, presentando un valor de solubilidad de plomo bajo de  $0,2 \text{ mg/dm}^2$  que está en el límite de solubilidad permisible ( $\leq 2 \text{ mg/dm}^2$ ) que está constituido por las etapas siguientes:

10 a. producir una frita mezclando y fundiendo: de un  $30$  a un  $40\%$  de cuarzo o arena como fuente de sílice, de un  $25$  a un  $30\%$  de plomo rojo ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) como fuente de plomo, de un  $20$  a un  $25\%$  de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), de  $5$  a un  $7\%$  de vidrio de sosa y cal, de  $0$  a un  $3\%$  de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), de  $1$  a un  $5\%$  de dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), de  $0$  a un  $5\%$  de dolomita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) en peso y CoO para proporcionar un aspecto ligeramente azulado cuando se aplica a superficies blancas, a una temperatura en el intervalo comprendido entre  $1.000^{\circ}\text{C}$  y  $1.250^{\circ}\text{C}$  durante  $3\text{-}5$  h.

15 b. mezclar desfloculante, caolín y agua y añadirlos a la frita, para producir un producto final mejorado con el fin de utilizarse como recubrimiento de esmalte para azulejos antiguos está constituido por  $99\%$  de frita con un  $1\%$  de caolín y desfloculante tras el secado.

25

30

35

40

45

50

55

60

65