

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 558**

51 Int. Cl.:

C03C 1/04 (2006.01)

C03C 8/14 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/24 (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

C04B 41/86 (2006.01)

C04B 41/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07010594 .5**

96 Fecha de presentación: **29.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2000443**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Composición de esmalte metálico**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

26.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

26.12.2012

73 Titular/es:

**SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-
ARAGONESA (100.0%)
PASEO INDEPENDENCIA, 21 - TERCERO
50001 ZARAGOZA, ES**

72 Inventor/es:

**PÉREZ APARICIO, JOAQUÍN JAVIER;
REVERTER IBAÑEZ, SILVIA;
NAVARRO SORIANO, ELENA y
CABALLERO LÓPEZ, MIGUEL ÁNGEL**

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 393 558 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).

DESCRIPCIÓN

La presente patente se refiere, como su título indica, a una composición de esmalte metálico del tipo de las utilizadas en la industria cerámica para la fabricación de pavimentos cerámicos, revestimientos cerámicos, cerámica estructural, cerámica sanitaria y porcelana con efecto de acabado metálico, caracterizada porque comprende uno o varios pigmentos cerámicos cuya composición comprende al menos P_2O_5 en una cantidad comprendida entre 40 - 70 % en peso, Fe_2O_3 en una cantidad comprendida entre 10 - 50 % en peso y Li_2O en una cantidad de hasta el 30% en peso, pudiendo contener opcionalmente otros óxidos, así como conteniendo adicionalmente una formulación de frita especial de baja dilatación para mejorar las propiedades de los vidriados cerámicos metalizados, y caracterizada asimismo por un procedimiento específico de síntesis para la obtención de dicho pigmento metálico calcinado.

La presente invención se encuadra en el campo de los materiales para la industria cerámica, en particular pigmentos calcinados, fritas y vidriados con efectos metálicos, destinados a su aplicación dentro del sector de la cerámica industrial, tanto para baldosas cerámicas como para cerámica estructural y sanitaria, con el fin de obtener efectos metálicos.

El empleo de esmaltes y decoraciones con efectos metálicos dentro del sector cerámico es una técnica tradicional, muy valorada por los efectos estéticos que pueden obtenerse, lo que conlleva la obtención de productos con un alto valor añadido.

Son comúnmente conocidos y utilizados industrialmente diversos procedimientos para la obtención de efectos metálicos, entre los que podemos destacar los vidriados de plomo con adición de metales pesados, que se caracterizan porque en la mayoría de estas formulaciones, se emplean fritas con importantes contenidos en plomo, óxidos de metales pesados como el níquel, manganeso o cobre (como se recoge por ejemplo en la Patente GB-369534) pero presentan el grave problema de la alta contaminación y toxicidad producida por estos metales pesados, que implica un uso limitado en la mayor parte de los países por problemas de toxicidad.

Otro procedimiento conocido son las preparaciones de metales nobles (oro, plata platino) junto con sustancias orgánicas, como podemos encontrar reivindicado en las Patentes US-3313632, EP-3294104, y US-6077570, entre otras), que permiten obtener superficies metálicas brillantes, pero su obtención viene acompañada de una serie de inconvenientes principalmente debido al alto coste económico de los materiales que conlleva un elevado incremento del producto final y también a serios problemas de contaminación.

Se ha intentado buscar soluciones alternativas. Por ejemplo también se han intentado utilizar industrialmente composiciones de materias primas para la obtención de formulaciones con fosfatos y óxido de hierro, tal y como se describe, por ejemplo, en el artículo "Reflective iridescent/aventurine surface glass-ceramics obtained from mica and mineral wastes (Cerámica vitrificada con superficie reflectiva e iridiscente obtenida de mica y residuos minerales)" de Jesús M^a Rincón y Maximina Romero, publicado en GLASS-CERAMIC MATERIALS en 1997, y se refleja en la Patente ES 2161193, pero este tipo de procedimientos presenta gran número de problemas e inconvenientes, entre los que podemos citar la enorme dificultad de aplicación de estos productos sobre los substratos cerámicos, debido a las propiedades reológicas de las materias primas necesarias para su formulación, lo que da lugar a la aparición de problemas de tixotropía, con cambios de viscosidad con el tiempo y los problemas de limpieza y contaminación sobre otros productos cerámicos por el empleo de materias primas muy pigmentantes como el óxido de hierro. Hay que destacar los problemas e inconvenientes que origina la aparición de numerosos defectos de aplicación, debido a las condiciones de preparación de este tipo de esmaltes: burbujas o grumos retenidos en el esmalte, por el empleo de materias primas como el óxido de hierro, y la necesidad de emplear fundentes muy agresivos cuando se formulan esmaltes para temperaturas bajas, lo que puede comportar el empleo de productos tóxicos en cocción como los fluoruros, debido a la emisión de ácido fluorhídrico.

No debemos dejar tampoco de citar los problemas añadidos que comporta la falta de estabilidad frente a la temperatura, a la que puede dar lugar la dificultad de reacción de las composiciones en los ciclos cerámicos de cocción rápida, y los graves problemas de acoplamiento con el soporte cerámico debido al alto coeficiente de dilatación térmica de estos esmaltes, muy superior al de las pastas cerámicas normalmente empleadas, lo que provoca cuarteos y desconchados en la pieza cerámica cocida.

Un avance substancial sobre este tipo de metalizados lo constituyen los pigmentos metálicos basados en composiciones de P_2O_5 , Fe_2O_3 y otros óxidos complementarios en diversas proporciones, que empleados en vidriados cerámicos dan lugar a efectos metalizados con muy buenas propiedades de limpieza, aplicación y ausencia de defectos, tal y como se reivindica por ejemplo en la Patente ES 2246166. Este tipo de composiciones soluciona la mayor parte de los problemas anteriores, pero continúa presentando problemas de

bastante gravedad derivados del tipo de vidriado de fósforo obtenido. Uno de estos problemas es la baja resistencia química del vidriado final, que resulta atacable a los productos típicos de limpieza, ácidos y bases más o menos fuertes. Este problema limita mucho su empleo en cerámica para pavimento debido a los especiales requisitos de resistencia química demandados. Otro importante problema es el muy alto coeficiente de dilatación térmica obtenido. Debido a la especial naturaleza de los vidriados basados en fósforo, este coeficiente es extremadamente alto y muy superior al de las pastas cerámicas habitualmente empleadas, por lo que el acoplamiento con el soporte cerámico una vez cocida la pieza es muy delicado. Se produce frecuentemente efecto de cuarteo, el cual es especialmente problemático en cerámica de revestimiento empleando pasta de monococción porosa y bicocción rápida porosa. En estos casos, el cuarteo unido a la porosidad de la pasta permite el flujo de sales solubles a través de la pieza, dando problemas de manchas tras la colocación de la misma.

Para solventar la problemática existente en la actualidad en cuanto a los esmaltes metálicos con una resistencia química mejorada y un coeficiente de dilatación térmico acoplado al de las pastas cerámicas de uso habitual, dando solución a los nuevos problemas planteados, se ha ideado la composición de esmalte metálico objeto de la presente invención, la cual comprende uno o varios pigmentos cerámicos cuya composición incluye al menos P_2O_5 en una cantidad comprendida entre 40 - 70 % en peso, Fe_2O_3 en una cantidad comprendida entre 10 - 50 % en peso y Li_2O en una cantidad de hasta 30% en peso, pudiendo contener opcionalmente otros óxidos, y una formulación de frita especial de baja dilatación para mejorar las propiedades de los vidriados cerámicos metalizados.

Existe un procedimiento específico de síntesis para la obtención del mencionado pigmento metálico calcinado, que no forma parte de la presente invención y que comprende una secuencia de fases comenzando por una primera fase de dosificación de las materias primas que aportan óxidos componentes de una composición base de óxidos para el pigmento cerámico, siguiendo por una fase de mezcla de la composición base de óxidos hasta obtener una mezcla homogénea, continuando con una fase de calcinación de dicha mezcla homogénea y finalizando con una fase opcional de micronizado.

Esta composición de esmalte metálico que se presenta aporta múltiples ventajas sobre los procedimientos y productos disponibles en la actualidad siendo la más importante que los pigmentos metálicos calcinados presentan unos colores muy claros, llegando incluso a ser blancos, lo que unido a su estructura y granulometría los convierte en unos productos de fácil manipulación ya que se limpian con mucha facilidad y no son tóxicos.

Otra importante ventaja es que los vidriados obtenidos a partir de estos pigmentos adquieren condiciones reológicas muy favorables, mejoradas mediante el empleo de la frita especial, para la aplicación o esmaltado empleando las técnicas de esmaltado cerámico habituales, lo que facilita su uso y mejora la calidad y estabilidad del producto obtenido.

Otra ventaja de la presente invención es que el pigmento cerámico metálico junto con la frita especial permite una mayor estabilidad en cuanto a las variables de producción, ya que el rango de condiciones de molturación es mucho mayor y los márgenes de condiciones de cocción son mucho menos sensibles.

No debemos dejar de citar que, frente a los esmaltes de óxidos no calcinados, los nuevos esmaltes o vidriados que emplean uno o varios pigmentos metálicos y/o una o varias fritas especiales mantienen las ventajas en el proceso de esmaltado de los esmaltes con pigmentos metálicos sintéticos

Por último debemos resaltar la innegable ventaja que suponen los esmaltes metálicos preparados a partir de las fritas especiales junto con los pigmentos metálicos conteniendo litio, los cuales dotan a los esmaltes de unas propiedades específicas que los hacen especialmente interesantes, entre las que debemos destacar un coeficiente de dilatación mucho más bajo y muy adecuado para su uso sobre los soportes cerámicos habitualmente empleados. Requerimiento fundamental cuando se trata de emplearlos en cerámicas de revestimiento basadas en pastas porosas, ya que permite la obtención de productos cerámicos con acabado metálico y unas excelentes propiedades de resistencia física dado que mejora el acoplamiento esmalte – soporte, con lo que la resistencia al choque térmico y al cuarteo son excelentes.

Por último resaltar la innegable ventaja que implica la especial resistencia química que mejora la calidad de las piezas cerámicas obtenidas y su resistencia a los agentes químicos, ácidos y bases de uso cotidiano, fundamental en el caso de las cerámicas empleadas para pavimento.

Es objeto de la presente invención ofrecer una solución a los mencionados problemas. Este objeto se consigue mediante una composición de esmalte metálico que posee las características de la reivindicación 1 y su uso en la fabricación de productos. En las reivindicaciones dependientes se describen realizaciones ventajosas de la presente invención.

La figura 1 muestra un diagrama de bloques del procedimiento específico de síntesis para la obtención del pigmento cerámico (B) calcinado a partir de las materias primas (A), que no forma parte de la presente invención.

5 La figura 2 muestra un ejemplo esquemático de instalación para el procedimiento específico de síntesis para la obtención del pigmento metálico calcinado, que tampoco forma parte de la presente invención.

10 La composición de esmalte metálico objeto de la presente invención comprende básicamente, como puede apreciarse en el plano anexo, uno o varios pigmentos cerámicos cuya composición incluye al menos P_2O_5 en una cantidad comprendida entre 40 - 70 % en peso, Fe_2O_3 en una cantidad comprendida entre 10 - 50 % en peso y Li_2O en una cantidad de hasta un 30% en peso, pudiendo contener opcionalmente otros óxidos, y una formulación de frita especial de baja dilatación para mejorar las propiedades de los vidriados cerámicos metalizados.

15 La invención también se refiere a productos derivados de estos pigmentos y/o fritas especiales tales como vidriados cerámicos metalizados, barbotinas de esmalte, granulados y tintas cerámicas y al uso de dicho pigmento metálico calcinado y/o de la frita especial en la fabricación de productos para la industria cerámica, especialmente en un proceso de esmaltado que comprende la aplicación de los vidriados metálicos, que emplean el pigmento metálico calcinado y/o la frita especial, sobre un producto cerámico.

La composición de esmalte metálico objeto de la presente invención, comprende uno o varios pigmentos cerámicos cuya composición incluye al menos P_2O_5 , Fe_2O_3 y Li_2O . Por lo tanto, los óxidos P_2O_5 , Fe_2O_3 y Li_2O son esenciales para la composición del pigmento metálico, ya que entran a formar parte de todos los pigmentos obtenidos.

20 Esta composición base del pigmento cerámico puede contener otros óxidos de manera opcional, dependiendo el empleo de unos u otros de los requisitos del pigmento metálico calcinado que se pretende obtener, es decir, requisitos como la fundencia, tono o brillo deseados, siendo la composición preferente:

P_2O_5	40 - 70 %
Fe_2O_3	10 - 50 %
Li_2O	hasta 30 %
SiO_2	0 - 30 %
Al_2O_3	0 - 30 %
Na_2O	0 - 30 %
K_2O	0 - 30 %
Ag_2O	0 - 5 %
MgO	0 - 30 %
CaO	0 - 30 %
CuO	0 - 30 %
CeO_2	0 - 20 %
ZrO_2	0 - 20 %
SnO_2	0 - 20 %

25 siendo los límites inferior y superior los porcentajes en peso mínimo y máximo, respectivamente, de cada componente.

Según una realización particular preferida de la invención, la composición base de óxidos del pigmento cerámico comprende los siguientes óxidos en peso:

P_2O_5 :	40 – 70 %
Fe_2O_3 :	10 – 50 %
Li_2O :	hasta 30 %
Al_2O_3 :	0 – 30 %
SiO_2 :	0 – 30 %

5 Según una realización especialmente preferida de la invención, la composición base de óxidos del pigmento cerámico comprende:

P_2O_5 :	45 – 55 %
Fe_2O_3 :	30 - 45%
Li_2O :	5 – 10 %
SiO_2 :	0 – 5 %
Al_2O_3 :	0 – 5 %

La frita cerámica especial caracterizada por su bajo coeficiente de dilatación comprende como óxidos esenciales los de silicio, aluminio, litio y magnesio en las proporciones de la tabla.

SiO_2	40 – 80 %
Al_2O_3	15 – 35 %
Li_2O	2 – 20 %
MgO	2 – 20 %

10 La frita así mismo puede contener otros elementos no sustanciales tales como el boro, sodio, potasio, calcio, estroncio y bario. En la siguiente tabla se indican los porcentajes en peso de cada óxido en la formulación de la frita especial.

SiO ₂	40 – 80 %
Al ₂ O ₃	15 – 35 %
Li ₂ O	2 – 20 %
MgO	2 – 20 %
B ₂ O ₃	0 – 30 %
Na ₂ O	0 – 10 %
K ₂ O	0 – 10 %
CaO	0 – 10 %
SrO	0 – 10 %
BaO	0 – 10 %

Las referidas realizaciones preferentes se eligen por vía de ensayo, buscando como ventajas la reducción en el craqueo o cuarteado y una mayor estabilidad química; así la presencia de litio en la combinación base de pigmentos y frita minimiza los problemas de resistencia a ataque químico, mientras que la presencia de alúmina y magnesio en la frita atribuye un bajo coeficiente de dilatación, reduciendo ostensiblemente los problemas de craqueo o cuarteado en el producto final, apreciándose mejor comportamiento en las realizaciones preferentes así señaladas.

Es asimismo característico de la invención el procedimiento de síntesis del pigmento cerámico (B) para la composición de esmalte metálico, que no forma parte de la presente invención, que comprende una secuencia de fases (1, 2, 3 y 4), tal y como se representa en el diagrama de bloques de la Figura 1 comenzando por una primera fase de dosificación (1) de las materias primas (A) que aportan óxidos componentes de una composición base de óxidos para el pigmento cerámico y que se realiza preferentemente utilizando unas tolvas (6) que contienen las materias primas (A) y un elemento de pesaje (7) para su dosificación, siguiendo por una fase de mezcla (2) de la composición base de óxidos hasta obtener una mezcla homogénea, realizada en un mezclador (8), continuando con una fase de calcinación (3) de dicha mezcla homogénea realizada en un horno (9) y finalizando con una fase opcional de micronizado (4), realizada preferentemente en un molino de martillos (10), seguido de un separador dinámico o tamizado (11), obteniendo a la salida el pigmento cerámico (B) micronizado.

En la Figura 2, que no forma parte de la presente invención, se ha representado un esquema, a modo de ejemplo, de una planta (5) para la fabricación de pigmentos cerámicos metálicos calcinados, en la que se observan una serie de tolvas (6) de almacenaje de los óxidos que podrán pasar a formar parte de las diferentes composiciones base de óxidos, desde cuyas tolvas (6) se procederá a su dosificado, según un elemento de pesaje (7), y aporte a un mezclador (8) donde se procede a su homogeneización.

La fase de calcinación (3) se lleva a cabo preferentemente en ciclos y condiciones controladas, en hornos (9) que pueden ser del tipo de reactores continuos, ya que el producto resultante calcinado no llega a crear "tortas" rígidas, o bien se puede calcinar en hornos discontinuos (o muflas) a temperaturas entre 400 y 1200°C con ciclos de cocción dependientes de la temperatura máxima de cocción, y que pueden oscilar entre 6 y 30 horas, obteniendo un pigmento cerámico metálico calcinado de coloración ostensiblemente más clara que la mezcla de materias primas antes de su calcinación. Para la calcinación en hornos muflados, la mezcla homogénea puede ser encapsulada en crisoles de refractario, los cuales se apilan dentro del horno u hornos muflados, y se calcinan a la temperatura adecuada, entre 400 y 1200°C con ciclos de cocción entre 6 y 30 horas, lo que viene determinado en función de fundencia y reactividad de la composición en óxidos de la mezcla de partida.

Para la aplicación de los pigmentos cerámicos metálicos calcinados éstos pueden estar previamente micronizados o no.

5 El pigmento cerámico metálico calcinado obtenido puede ser micronizado (4) por trituración o molienda, permitiendo su rápida dispersión en barbotinas de esmaltes, granulados cerámicos o tintas de decoración preparadas. Esto se logra mediante la molturación vía seca y posterior clasificación por separación dinámica o tamizado. La fase de micronizado (4) puede ser realizada en un molino de martillos (10), procediéndose a continuación a su clasificación en un separador (11) por separación dinámica o tamizado y, finalmente, proceder a su ensacado en una ensacadora (12).

10 El pigmento cerámico metálico calcinado así obtenido es compatible con la práctica totalidad de los vidriados cerámicos estándar existentes en el mercado.

Estas composiciones base de óxidos se pueden preparar a partir de las materias primas que aportan los óxidos correspondientes, y, posteriormente, se pueden mezclar o se pueden molturar por procedimientos vía seca, tanto juntas como por separado según el tipo de materia prima empleada (de su granulometría y propiedades físicas) con el fin de obtener una mezcla homogénea y de granulometría controlada.

15 Los pigmentos cerámicos obtenidos adquieren coloraciones, en general tenues, una vez calcinados (desde el blanco puro al beige o verde claro) a pesar de incluir proporciones importantes de óxido de hierro en la fórmula de partida, resultando normalmente mucho más claras que las mezclas iniciales (de color rojo intenso) y, en todos los casos, resulta mucho más fácil y limpio trabajar con ellas.

20 La presente invención tiene como objeto adicional el uso de la composición de esmalte metálico formada por pigmento metálico calcinado y la frita especial definidos anteriormente en la fabricación de productos para la industria cerámica. Los pigmentos metálicos calcinados obtenidos se incorporan a las composiciones de esmalte o vidriado en proporciones que pueden oscilar entre un 10% y un 90%. La frita especial se incorpora en el vidriado en una proporción entre el 10 y el 90% en peso. Los esmaltes o vidriados pueden contener otros componentes como caolines y otras materias primas, incorporados para darles las condiciones adecuadas de aplicación y en función de parámetros tales como el nivel de fundencia requerido, el espesor de la capa de esmalte a aplicar (esmaltado a velo, aplicación como tinta de decoración cerámica...) o el aspecto deseado.

25 La formulación del esmalte puede prepararse de diversas formas, preferentemente por molturación con agua, en el caso de emplear fritas o materias primas de granulometría elevada, o por simple dispersión acuosa, en el caso de que el resto de componentes de la formulación también esté micronizado como el pigmento metálico calcinado, o ya se disponga de esmalte "neutro" en forma de barbotina. En ambos casos, el producto final obtenido es una barbotina de esmalte cerámico de buenas propiedades reológicas.

Dentro de los usos contemplados como objeto adicional de la presente invención está el uso como barbotina de esmalte, granulados cerámicos denominados "pelets" y como tinta cerámica.

35 Otro uso particularmente preferido es la combinación en un vidriado cerámico, estando presente el pigmento cerámico metálico en una proporción comprendida entre 10 y 90% y la frita cerámica especial en una proporción entre el 10 y el 90% en peso, obteniéndose un vidriado cerámico metalizado que se aplica sobre un producto cerámico obteniéndose un producto cerámico esmaltado, pudiendo comprender una etapa adicional de cocción del producto cerámico esmaltado.

40 La aplicación y/o esmaltado de los pigmentos calcinados en combinación o con las fritas especiales, puede realizarse por cualquiera de las técnicas habituales empleadas en cerámica: esmaltado a velo, disco o aerógrafo, o impresión como tinta de decoración (serigrafía, huecograbado, tampografía o flexografía), o mediante atomizado del esmalte y posterior prensado, siendo sometido el soporte cerámico, una vez esmaltado, a una cocción en hornos cerámicos empleando un ciclo de cocción con temperaturas máximas que pueden oscilar entre 1000 y 1300°C, tanto para ciclos rápidos de duración entre 30 y 90 minutos como para ciclos de cocción tradicional con duraciones entre 4 y 24 horas.

45 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos de realización, los cuales no pretenden ser restrictivos de su alcance:

EJEMPLO 1: síntesis de pigmentos.

Para obtener un pigmento metálico calcinado, se mezclaron en seco las materias primas en las proporciones adecuadas para obtener la composición en óxidos que se describe en la tabla siguiente:

Óxido	%
P ₂ O ₅	51.23
Fe ₂ O ₃	37.00
Li ₂ O	6.40
Al ₂ O ₃	5.32

- 5 La mezcla obtenida se calcinó en una cápsula de refractario a una temperatura de 550°C con un tiempo de permanencia a temperatura máxima de ocho horas, obteniéndose un producto calcinado completamente blanco, a pesar del contenido en hierro de la formulación. El pigmento obtenido se micronizó por molturación vía seca hasta una granulometría con un valor de D99 de 45 micras medido en granulómetro láser.

EJEMPLO 2: Preparación de fritas especiales.

- 10 Para obtener una frita especial, se mezclaron en seco las materias primas en las proporciones adecuadas para obtener la composición en óxidos que se describe en la tabla siguiente:

Óxido	%
SiO ₂	69.1
Al ₂ O ₃	18.6
Li ₂ O	3.8
K ₂ O	1.7
MgO	5.9

- 15 La mezcla obtenida se fundió en un horno de fusión de fritas a una temperatura de 1550°C con un tiempo de permanencia a temperatura máxima de 40 minutos, obteniéndose una frita cerámica transparente con un coeficiente de dilatación lineal de $20 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

EJEMPLO 3: Preparación de esmaltes y piezas metalizadas.

A partir de la frita del ejemplo 2 y del pigmento cerámico metálico del ejemplo 1, se formuló un esmalte cerámico de composición según la tabla siguiente:

Componente	Cantidad
Frita especial del ejemplo 2	55 Kg
Pigmento sintético del ejemplo 1	35 Kg
Caolín	10 Kg
CMC	0.2 Kg
TPF	0.2 Kg
Agua	35 l

Esta formulación se molturó en un molino de bolas hasta una granulometría con un residuo de 4% por encima de 45 micras y se aplicó sobre soportes de monococción porosa de pasta blanca a razón de 0.5 Kg/m², cociéndose posteriormente en un horno cerámico de rodillos con un ciclo de cocción habitual de monococción porosa con permanencia de 40' y temperatura máxima de 1120°C, obteniéndose unas piezas cerámica de aspecto metálico brillante y liso.

Las piezas así obtenidas se sometieron a un ensayo de resistencia al cuarteo según la norma europea UNE 67 105 (EN 105) comparativamente a piezas metálicas obtenidas sin el empleo de la frita especial. Las piezas que contenían como composición de vidriado el pigmento y la frita especiales resistieron perfectamente tres ciclos de cuarteo, mientras que piezas comparativas preparadas con un vidriado metalizado estándar cuartearon muy visiblemente incluso antes de someterlas a los ciclos de cuarteo.

REIVINDICACIONES

- 5 1 – Composición de esmalte metálico que comprende uno o varios pigmentos cerámicos compuestos a base de óxidos incluyendo al menos P_2O_5 , Fe_2O_3 y Li_2O , **caracterizada porque** comprende además una frita cerámica especial que comprende óxidos de silicio, aluminio, litio y magnesio en unas proporciones en peso entre 40 y 80% de SiO_2 , 15 y 35% de Al_2O_3 , 2 y 20% de Li_2O y 2 y 20% de MgO .
- 10 2 – Composición de esmalte metálico, según la primera reivindicación, caracterizada porque el pigmento cerámico comprende unas proporciones en peso entre 40 y 70% de P_2O_5 , 10 y 50% de Fe_2O_3 , hasta 30% de Li_2O , 0 y 30% de SiO_2 , 0 y 30% de Al_2O_3 , 0 y 30% de Na_2O , 0 y 30% de K_2O , 0 y 5% de Ag_2O , 0 y 30% MgO , 0 y 30% de CaO , 0 y 30 % de CuO , 0 y 20% de CeO_2 , 0 y 20% de ZrO_2 y 0 y 20% de SnO_2 .
- 15 3 – Composición de esmalte metálico, según las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el pigmento cerámico comprende unas proporciones en peso entre 40 y 60% de P_2O_5 , 15 y 50% de Fe_2O_3 , hasta 10% de Li_2O , 0 y 15% de SiO_2 , 0 y 20% de Al_2O_3 .
- 20 4 – Composición de esmalte metálico, según las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el pigmento cerámico comprende unas proporciones en peso entre 45 y 55% de P_2O_5 , 5 y 10% de Li_2O , 0 y 5% de SiO_2 y 0 y 5% de Al_2O_3 .
- 25 5 - Composición de esmalte metálico, según la reivindicación 1, caracterizada porque la frita cerámica especial puede comprender opcionalmente los óxidos de boro, sodio, potasio, calcio, estroncio y bario, teniendo la frita especial una composición final con proporciones en peso de 40 y 80% de SiO_2 , 15 y 35% de Al_2O_3 , 2 y 20% de Li_2O , 2 y 20% de MgO , 0 y 30% de B_2O_3 , 0 y 10% de Na_2O , 0 y 10% de K_2O , 0 y 10% de CaO , 0 y 10% de SrO , y 0 y 10% de BaO .
- 30 6 - Composición de esmalte metálico, según las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque la frita cerámica especial se incorpora en una proporción comprendida entre el 10 y el 90% en peso de la citada composición.
- 35 7 - Composición de esmalte metálico, según las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el pigmento cerámico se incorpora en una proporción comprendida entre el 10 y el 90% en peso de la citada composición.
- 40 8 - Uso de la composición de esmalte metálico, definida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la fabricación de productos para la industria cerámica.
- 9 - Uso de la composición de esmalte metálico, definida según la reivindicación 8, formando parte de una barbotina de esmalte.
- 10 - Uso de la composición de esmalte metálico, definida según la reivindicación 8, en la forma de una tinta cerámica.
11. - Uso de la composición de esmalte metálico, definida según la reivindicación 8, en la forma de un granulado cerámico.
- 12 - Uso de la composición de esmalte metálico, según la reivindicación 8, en un proceso de esmaltado de un producto cerámico.
- 13 - Uso de la composición de esmalte metálico, según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho proceso de esmaltado comprende una etapa adicional de cocción del producto cerámico esmaltado.
- 14 - Uso de la composición de esmalte metálico, según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho producto de la industria cerámica está seleccionado entre pavimentos, revestimientos cerámicos, cerámica estructural, cerámica sanitaria y porcelana con efecto metálico.
- 15 - Uso de la composición de esmalte metálico, según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho producto de la industria cerámica es un producto cerámico decorado.

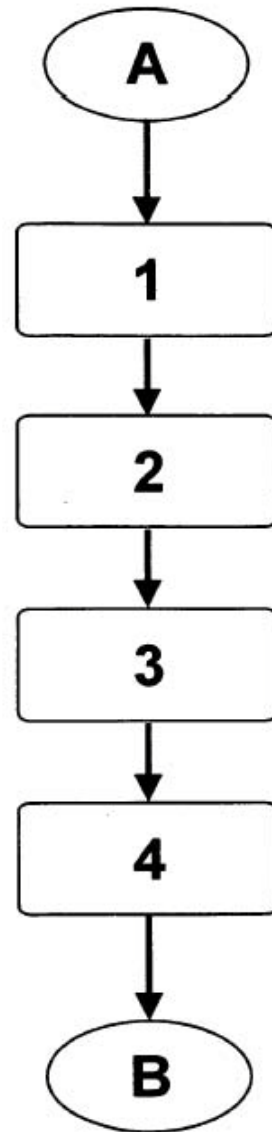


Fig. 1

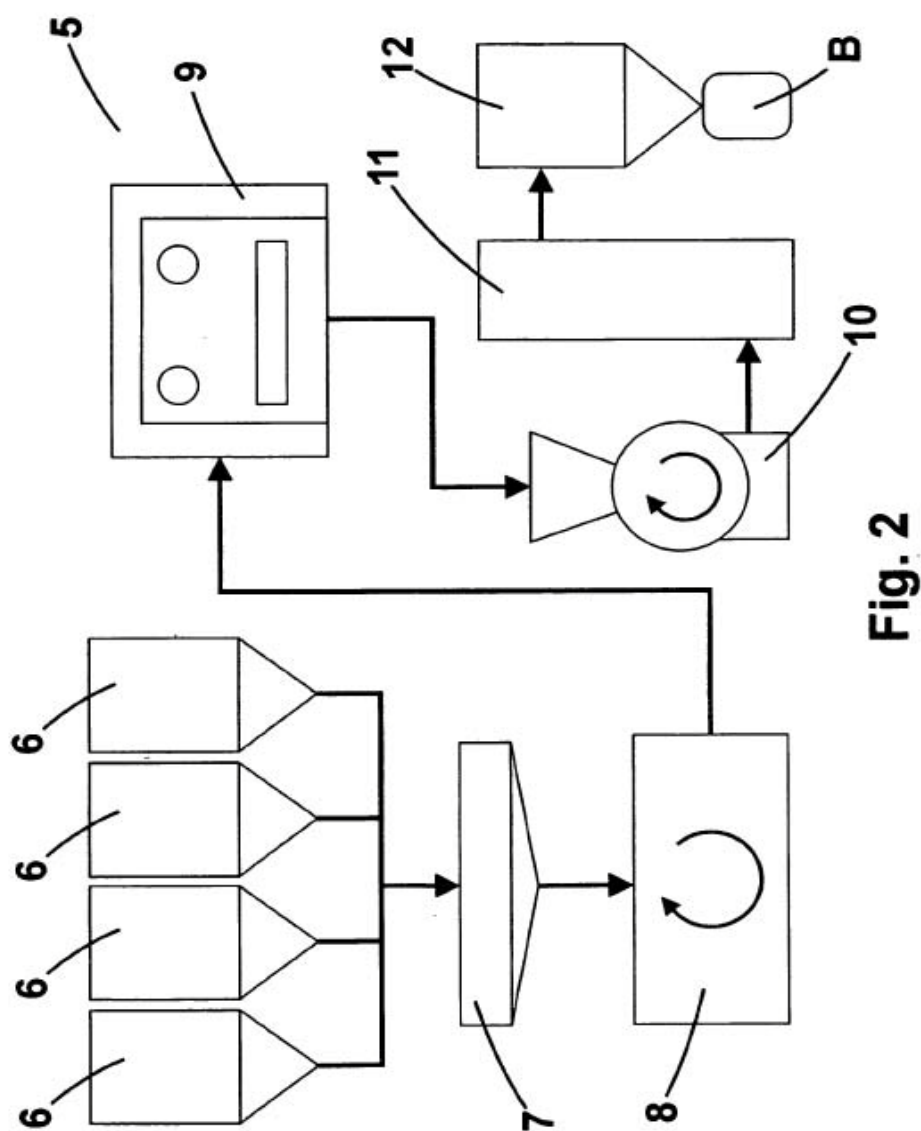


Fig. 2