

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 566**

51 Int. Cl.:

C03C 8/12 (2006.01)

C23D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2009 E 09781752 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2349941**

54 Título: **Esmaltes para porcelana con bajo contenido de V2O5 y sin V2O5**

30 Prioridad:

22.08.2008 EP 08162814

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.05.2013

73 Titular/es:

**PEMCO BRUGGE BVBA (100.0%)
Pathoekeweg 116
8000 Brugge, BE**

72 Inventor/es:

**EFIMENKO, SVETLANA;
CREVITS, NANCY y
SCHLEGEL, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 402 566 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

Esmaltes para porcelana con bajo contenido de V_2O_5 y sin V_2O_5

- 5 La presente invención se refiere a un esmalte para porcelana con bajo contenido de V_2O_5 y sin V_2O_5 con una mejor resistencia al detergente para lavavajillas, muy buena resistencia al ácido y buena adherencia sobre diversos sustratos. La invención se refiere además a una frita de esmalte para porcelana con bajo contenido de V_2O_5 e incluso sin V_2O_5 para la aplicación de revestimientos de esmalte con una gama infinita de colores sobre un sustrato realizado en aluminio, aluminio fundido, aleación de aluminio, aleación de aluminio-magnesio, aleación de aluminio fundido, cobre, acero inoxidable austenítico y acero dulce, que presenta una mejor resistencia al detergente para lavavajillas, muy buena resistencia al ácido y buena adherencia sobre el sustrato.
- 10 El documento WO 2006/083160 A1 se refiere a una composición de esmalte para su aplicación como dieléctrico. La invención se refiere también al uso de dicha una composición de esmalte para su aplicación como dieléctrico. La invención se refiere además a una capa dieléctrica con dicha una composición de esmalte. La invención se refiere además a un conjunto de dicha una capa de dieléctrico y una estructura de soporte fabricada, al menos parcialmente, en acero inoxidable, en el que la capa dieléctrica está dispuesta sobre una parte de la estructura de soporte fabricada en
- 15 acero inoxidable. La invención se refiere además a un procedimiento para fabricar dicho un conjunto. La composición de esmalte, tal como se presenta en el documento WO 2006/083160, no puede ser usada sobre aluminio, aluminio fundido, aleaciones de aluminio, aleaciones de aluminio-magnesio y cobre, ya que la temperatura de cocción de la composición de esmalte es mucho más alta que el punto de fusión del sustrato (de 600 a 660°C). Además, la composición de esmalte, tal como se presenta en el documento WO 2006/083160, no puede ser usada sobre aluminio, aluminio fundido,
- 20 aleaciones de aluminio, aleaciones de aluminio-magnesio, cobre ni acero austenítico debido a la baja TEC de la composición de esmalte presentada y, por lo tanto, es una causa de mala adherencia.
- El documento DE 3516009 A1 se refiere a la composición de una frita de esmalte, que puede ser usada para esmaltar sustratos metálicos. La composición descrita en este documento no puede ser usada sobre aluminio, aluminio fundido, aleaciones de aluminio, aleaciones de aluminio-magnesio ni cobre ya que la temperatura de cocción de la composición de
- 25 esmalte es mucho más alta que el punto de fusión del sustrato (de 1.100 a 1.200°C).
- El documento FR-A-1251468 se refiere a la composición de fritas de esmalte y, más detalladamente, a fritas de esmalte que cubren metales ligeros, tales como aluminio y sus aleaciones, en la que las fritas de esmalte están completamente libres de óxido metálicos tóxicos, tales como PbO , CdO y BaO . La composición descrita en este documento no contiene Fe_2O_3 .
- 30 El documento SU 1803394 A1 se refiere a una composición de esmalte para su aplicación sobre aluminio o aleación de aluminio. La composición de frita de esmalte descrita en este documento no contiene K_2O .
- El documento US-A-5650364 se refiere a composiciones de fritas de esmalte auto-opacificantes que pueden ser usadas para esmaltar aluminio y aleaciones de aluminio. La composición descrita en este documento contiene del 6 al 11% en peso de V_2O_5 . La auto-opacidad de dicha composición de frita previene la coloración del esmalte con pigmentos inorgánicos.
- 35 El documento DE 2422291 A1 se refiere a una técnica de producción de esmaltes no tóxicos, basados en SiO_2 , óxido de metal alcalino y óxido de titanio, que son apropiados para esmaltar aluminio. Se refiere a una composición de esmalte que incluye cantidades de CoO , NiO y MnO , que resulta en un esmalte coloreado.
- El documento EP-A-0522401 se refiere a una técnica para a) esmaltar aluminio y acero fundido, mediante la aplicación de una composición de esmalte, que consiste en (I) al menos una frita de esmalte de bajo punto de fusión, que pasa al estado vítreo por debajo de 600°C, (II) al menos un polvo de óxido inorgánico con una temperatura de punto de fusión superior a 900°C, que es al menos parcialmente soluble en el esmalte de bajo punto de fusión de (I) al elevar la viscosidad, y (III) al menos uno de los óxidos de hierro o cobre, b) secar el esmalte y c) cocer a entre 800 y 850°C. La composición descrita en este documento no puede aplicarse sobre aluminio fundido, aleaciones de aluminio, aleaciones
- 40 de aluminio-magnesio y cobre, ya que la temperatura necesaria es demasiado alta.
- S. P. Rodtsevich, S. Yu. Eliseev y V. V. Tavgen (Glass and Ceramics, Vol. 60, Nos. 1-2, 2003) se refieren a las condiciones tecnológicas para obtener vidrios de borosilicato de titanio y a las propiedades de revestimiento de esmalte, esparcibilidad de esmaltes y brillo de los revestimientos. En esta publicación, se estudia el efecto de óxido de metal alcalino y boro sobre las propiedades fisicoquímicas de los esmaltes de borosilicato de titanio. Se refiere a la reducción de la resistencia química del vidrio y la resistencia a la corrosión del revestimiento y una mayor lixivialidad del boro de los revestimientos de esmalte, causada por una mayor cantidad de óxido de boro en el vidrio (a costa de SiO_2 y/o TiO_2 , R_2O). En este documento, se describe una reducción de la temperatura de cocción, así como de la resistencia química del esmalte debido a un aumento de la adición de óxido de metal. La publicación se refiere a una introducción conjunta de óxidos de metales alcalinos y óxido de boro, por ejemplo, a
- 50

5 costa de SiO₂, en una proporción específica, entonces incluso cantidades sustanciales de ambos componentes no tienen un efecto adverso sobre la resistencia química de los revestimientos. Esta publicación describe que los vidrios con una proporción B₂O₃ : R₂O (donde R₂O se usa para Li₂O, Na₂O, K₂O) cercana a 1 tiene la resistencia más alta en una solución de ácido acético, y que los óxidos alcalinos deberían ser introducidos no como un óxido individual sino como una combinación de óxidos. La publicación se refiere a una investigación de esmalte de borosilicato de titanio que estableció que los esmaltes con la proporción de óxido alcalino Na₂O : K₂O : Li₂O igual a 3 : 2 : 1 exhibe la mayor resistencia química, mientras que la presencia de Li₂O tenía un efecto especialmente favorable sobre la resistencia química del esmalte.

10 La publicación se refiere solo a las proporciones B₂O₃ : R₂O entre 0,6 y 1,8, mientras que las proporciones entre los óxidos alcalinos individuales con relación a óxido de boro no se consideran en absoluto. Además, la cantidad de TiO₂ en la composición de frita no se considera en absoluto.

15 De esta manera, puede considerarse que el problema de la invención con respecto a esta técnica anterior es la provisión de una composición de esmalte que sea capaz de ser cocida sobre metales sensibles con baja temperatura de fusión, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 520 a 580°C, que muestre una buena estabilidad química. Además, dicha composición de esmalte debería tener una buena resistencia al detergente para lavavajillas. Además, el esmalte debería ser transparente, para poder añadir pigmentos inorgánicos para su coloración, según se desee.

20 Dicho problema se resuelve en una primera realización mediante composiciones de esmalte para porcelana transparentes para esmaltar un sustrato seleccionado de entre el grupo que comprende aluminio, aluminio fundido, aleación de aluminio, aleación de aluminio-magnesio, cobre, acero inoxidable austenítico y acero dulce, incluyendo dicha composición un frita de vidrio, comprendiendo cada una de dichas fritas de vidrio, en peso:

- de aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 50% en peso de SiO₂,
- de aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 40% en peso de R₂O,
- de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 25% en peso de TiO₂,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 5% en peso de RO,
- 25 de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de V₂O₅,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 5% en peso de Fe₂O₃,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 5% en peso de Sb₂O₃,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 3% en peso de SnO₂,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 2% en peso de B₂O₃,
- 30 de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 3% en peso de Al₂O₃,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de P₂O₅,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 1% en peso de MoO₃,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 2% en peso de F₂,
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de ZrO₂,
- 35 de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de ZnO y
- de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 6% en peso de N₂O₅

donde R₂O es una combinación de óxidos alcalinos seleccionados de entre el grupo de Na₂O, K₂O y Li₂O en fracciones molares de:

- Na₂O 10 - 23% molar
- 40 K₂O 7 - 20% molar
- Li₂O 1 - 6,5% molar

la proporción molar de (Li₂O + B₂O₃) a TiO₂ es de 0,2 a 0,6, y RO es un óxido alcalino térreo seleccionado de entre el grupo de MgO, CaO, SrO, BaO y sus combinaciones.

La cantidad molar de óxidos de metal alcalino en la composición de frita es esencial para la estabilidad química del esmalte resultante según la presente invención, que debería estar en el intervalo del 7% molar al 20% molar para K_2O , en el intervalo del 1% molar al 6,5% molar para Li_2O , y en el intervalo del 10% molar al 23% molar para Na_2O , así como la proporción molar entre $(Li_2O + B_2O_3)$ a TiO_2 , que debería estar en el intervalo de 0,2 a 0,6. Las proporciones molares más altas de $(Li_2O + B_2O_3)$ a TiO_2 resultan en una peor estabilidad química, en términos de clasificación en un ensayo de resistencia al ácido y al astillado.

5

Las composiciones de la presente invención no contienen óxidos metálicos del grupo CuO , CoO , NiO o MnO , resultando en un esmalte transparente, que, entonces, permite una coloración intensiva añadiendo pigmentos, si es necesario.

En general, la presente invención requiere el siguiente pre-tratamiento de un sustrato realizado, por ejemplo, en aluminio, lámina de aleación de aluminio y lámina de aleación de aluminio-magnesio:

10

- Desengrasado de silicatos libres e inhibidores alcalinos (temperatura 60-70°C/5-10 min)
- Enjuague en caliente con desbordamiento (temperatura de 60°C)
- Decapado alcalino (temperatura 60°C, pérdidas de peso 6-10 g/m²)
- Enjuague en caliente con desbordamiento (temperatura 60°C)

15

- Enjuague en frío con desbordamiento
- Neutralización 1,5 l HNO_3 /10 l (temperatura 20°C)
- Enjuague en frío con desbordamiento
- Enjuague en frío con agua desionizada
- Secado a 80°C.

20

En el caso de aleación de aluminio fundido, el siguiente tratamiento es preferente según la presente invención:

- Desengrasado térmico 520°C/10 min
- Pulido con chorro de arena.

En el caso del acero inoxidable austenítico, el siguiente tratamiento es preferente según la presente invención:

25

- Desengrasado químico
- Pulido con chorro de arena

Las propiedades beneficiosas del esmalte para porcelana según la presente invención se determinan mediante diversos procedimientos de ensayo indicados a continuación:

Ensayo "de astillado" de adherencia:

30

Este ensayo se determina mediante un ensayo de tricloruro de antimonio según la norma ISO 51173. Con este fin, la muestra esmaltada se sumerge en una solución saturada apropiadamente durante 24 horas, después de rascar una forma de cruz en la capa de esmalte. Si no se detectan cambios significativos en el rascado después de este período, el ensayo se considera exitoso.

Ensayo de detergente Calgonit[®] para lavavajillas:

35

De manera similar, las muestras esmaltadas (siendo 1 de ellas el estándar) se exponen simultáneamente al ataque de 30 g/l de un detergente para lavavajillas "Calgonit[®] compacto" en polvo, disponible comercialmente, a 60°C durante 6 h, siendo agitada la solución, de manera continua, durante el ensayo. La pérdida de masa se determina y se usa para calcular la tasa de pérdida de masa por unidad de área. La pérdida de masa por unidad de área de las muestras ensayadas se comparó con la pérdida de masa por unidad de área de la muestra estándar. La muestra estándar era el esmalte V_2O_5 con la mejor resistencia al detergente para lavavajillas.

40

Ensayo de resistencia al ácido:

Según la norma EN 14483-1, §9, las muestras esmaltadas se exponen a una solución de ácido cítrico al 9% en peso a 22°C durante 15 minutos. Si no se encuentran cambios ópticos, los esmaltes se clasifican con "AA". Si son visibles cambios ópticos, las muestras esmaltadas se ensayan con un lápiz seco. Las muestras esmaltadas que pasan este

ensayo, se clasifican como "A+". Las muestras esmaltadas que no pasan el ensayo de lápiz seco se ensayan con un lápiz húmedo. Las muestras esmaltadas que pasan este ensayo se clasifican como "A", mientras que las muestras esmaltadas que no pasan el ensayo de lápiz húmedo se describen como "no clasificadas".

5 En caso de que las composiciones según la presente invención debieran resultar en una amplia gama de color específico o un rendimiento específico, el uso de pigmentos inorgánicos bien conocidos (como adición en molino) y/o pigmentos de efecto (añadidos antes y/o después del procedimiento de molido) puede ser tenido en cuenta, con la condición de que la propia composición de fritada resulte en un esmalte transparente. Los pigmentos de efecto contienen delgadas plaquetas de mica mineral natural o están basadas en un sustrato sintético, concretamente, escamas de óxido de aluminio o escamas de dióxido de silicio o partículas de borosilicato de calcio-aluminio, que están revestidas con una delgada capa de óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, óxido de hierro y/o óxido de estaño. Estos pigmentos de efecto están disponibles comercialmente.

10 Como es bien conocido en la técnica anterior, la fabricación de esmaltes para porcelana requiere, generalmente, el uso de adiciones en molino. En consecuencia, el uso de adiciones en molino seleccionadas de entre el grupo que comprende ácido bórico, ácido fórmico, ácido molíbdico, molibdato de sodio, molibdato de amonio, silicato de potasio, silicato de sodio, silicato de litio, hidróxidos, fluoruros, carbonatos, nitrato, nitrito, aerosoles, urea y una combinación de los mismos es preferente.

15 La composición de esmalte para porcelana según la presente invención puede ser aplicada sobre un sustrato mediante diversos procedimientos. De manera particular, el procedimiento denominado "una capa/un curado" es preferente para aplicar las composiciones sobre un sustrato. De manera particular, dicho procedimiento se caracteriza por las etapas siguientes

- a) aplicar dicha composición de esmalte sobre dicho sustrato mediante pulverización húmeda
- b) cocer el esmalte a una temperatura en el intervalo de 535 a 580°C.

La presente invención puede aplicarse también mediante el procedimiento de aplicación denominado "dos capas/un curado". Este procedimiento se caracteriza, en particular, por las etapas siguientes

- 25 a) aplicar la 1ª composición de esmalte, que presenta unas buenas propiedades adhesivas, tal como se ha definido anteriormente, sobre un sustrato mediante pulverización en húmedo,
- b) aplicar la 2ª composición de esmalte, tal como se ha definido anteriormente, sobre dicho sustrato pre-revestido mediante pulverización en húmedo, que tiene resistencia al detergente para lavavajillas y al ácido
- c) cocer dichas composiciones de esmalte a la temperatura en el intervalo de 535 a 580°C.

30 Como es bien conocido en la técnica, la producción de una composición de fritada de esmalte requiere el molido, para el cual es bien conocido, en general, un molido en húmedo o en seco.

De esta manera, en una realización adicional de la presente invención, dicha composición de esmalte es molido en húmedo con dicha adición o adiciones de dicho pigmento o dichos pigmentos.

35 De manera alternativa al procedimiento descrito anteriormente, dicha composición o dichas composiciones de esmalte se muelen en seco y se disuelven en agua con dicha adición o adiciones en molino y/o dicho pigmento o pigmentos.

40 Según la presente invención, las composiciones y los procedimientos se usan para esmaltar el sustrato seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio (TEC: $240 \times 10^{-7} / K$), aleación de aluminio (TEC: $240 - 260 \times 10^{-7} / K$), aleación de aluminio y magnesio (TEC: $240 - 260 \times 10^{-7} / K$), aleación de aluminio fundido (TEC: $240 - 260 \times 10^{-7} / K$), cobre (TEC: $180 \times 10^{-7} / K$) y acero inoxidable austenítico (TEC: $240 \times 10^{-7} / K$) que presenta una mejor resistencia al detergente para lavavajillas, muy buena resistencia al ácido y buena adherencia sobre el sustrato.

Ejemplos:

La invención se ilustra en base a los ejemplos no limitativos siguientes. Las cantidades de los óxidos proporcionadas en los ejemplos se refieren a partes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1:

45 Una primera fritada A de vidrio se fundió según los medios convencionales (1.150°C/20min), de manera que se obtuvo una fritada de vidrio después de la fusión con la composición y la TEC se muestra en la Tabla 1.

ES 2 402 566 T3

Tabla 1:

Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Li ₂ O	MoO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	TEC 400
0,5	2	2,5	4,3	11,8	2,3	0,3	19,1	2	39,1	16,1	162x10 ⁻⁷

La frita junto con los aditivos molidos se molió en húmedo a una finura de 0.1/16900# (tamiz de ensayo de esmalte BAYER®) con el fin de obtener una suspensión de esmalte. La composición de la suspensión se muestra en la Tabla 2.

5

Tabla 2:

Componente	Partes en peso
Frita	100
Ácido bórico	4
Hidróxido de potasio	1,5
Silicato de sodio	1
Pigmento negro	4
Agua desionizada	55-60

Después del molido y tamizado, el esmalte se pulverizó sobre el sustrato y se coció a la temperatura de 560°C. El espesor de la capa era de aproximadamente 65-80 µm.

El esmalte fue ensayado según:

10 Un ensayo de astillado.

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 3.

Tabla 3

Sustrato	Aleaciones de aluminio, aleaciones de aluminio-magnesio					Acero inoxidable		Aluminio fundido
	4917	4006	3003	3105	3004	304	316L	
Ensayo de astillado	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Pemco" - Calgonit® compacto 6h/60°C - 30 g Calgonit®/l: Pérdida de peso - 2,2 g/m ² Resistencia al ácido, EN14483-1, §9, clase A								

Ejemplo 2:

15 Dicha frita A de vidrio se fundió según el Ejemplo 1, en las mismas condiciones.

La frita junto con los aditivos molidos se molió en húmedo a una finura de 0.1/16900 # (tamiz de ensayo de esmalte BAYER®) para obtener una suspensión de esmalte. La composición de la suspensión se muestra en la Tabla 4.

ES 2 402 566 T3

Tabla 4

Componente	Partes en peso
Frita	100
Ácido bórico	4
Hidróxido de potasio	1,5
Silicato de sodio	1
Agua desionizada	55

Después del molido y tamizado, el esmalte se pulverizó sobre el sustrato y se coció a la temperatura de 560°C. El espesor de la capa era de aproximadamente 65-80 µm.

5 El esmalte fue ensayado según:

El ensayo de astillado

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 5.

Tabla 5

Aleación N	Aleaciones de aluminio		
	4917	4006	3003
Ensayo de astillado	Ok	Ok	Ok
Resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Permco" - Calgonit [®] compacto 6h/60°C - 30 g Calgonit [®] /l: Pérdida de peso - 2,4 g/m ² Resistencia al ácido, EN14483-1, §9, clase A+			

10 **Ejemplo 3:**

Dicha frita A de vidrio se fundió según el Ejemplo 1 en las mismas condiciones.

La frita se molió en seco en un molino de bolas hasta una finura D (50) ~ 6 µm. Después del tamizado (tamiz: 80 µm) se disolvieron 100 g de polvo, usando un mezclador de alta velocidad en una solución de ácido bórico al 4% con las adiciones en molino a la suspensión de esmalte. La composición de la suspensión se muestra en la Tabla 6.

15

Tabla 6

Componente	Partes en peso
Solución de ácido bórico al 4%	55-60
Hidróxido de potasio	0,5
Silicato de sodio	1
Pigmento negro	10

El esmalte se pulverizó sobre el sustrato y se coció a la temperatura de 560°C. El espesor de la capa era de aproximadamente 65-80 µm.

El esmalte se ensayó según:

20 Ensayo de astillado

ES 2 402 566 T3

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 7.

Tabla 7

Sustrato	Aleaciones de aluminio			Acero inoxidable		Aluminio fundido
	4917	4006	3003	304	316L	
Ensayo de astillado	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Pemco" - Calgonit [®] compacto 6h/60°C - 30 g Calgonit [®] /l: Pérdida de peso - 0,3 g/m ² Resistencia al ácido, EN14483-1, §9, clase A+						

Ejemplo 4:

- 5 Una segunda frita B de vidrio se fundió según los medios convencionales (1.150°C / 30 min) de manera que se obtuvo una frita de vidrio después de la fusión con la composición y la TEC se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8:

Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	TEC 400
0,1	0,6	0,3	3	11,8	2,3	19,2	1,6	35,2	23,7	2,2	166x10 ⁻⁷

- 10 La frita, junto con aditivos de molienda, se molió en húmedo a una finura de 0.1/16900# (tamiz de ensayo de esmalte BAYER[®]) con el fin de obtener una suspensión de esmalte. La composición de la suspensión se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9:

Componente	Partes en peso
Frita	100
Ácido bórico	4
Hidróxido de potasio	1,5
Silicato de sodio	1
Agua desionizada	50

Después del molido y tamizado, el esmalte se pulverizó sobre el sustrato y se coció a una temperatura de 560°C. El espesor de la capa era de aproximadamente 65-80 µm.

- 15 El esmalte se ensayó según:

Ensayo de astillado - muy bueno

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 10.

Tabla 10

Sustrato	Aleaciones de aluminio			Acero inoxidable	
	4917	4006	3003	304	316L
Test de astillado	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Pemco" - Calgonit® compacto 6h/60°C - 30 g Calgonit®/l: Pérdida de peso - 0,8 g/m ² Resistencia al ácido, EN14483-1, §9, clase AA					

Ejemplo 5:

- 5 Dicha frita A de vidrio (Tabla 1) se fundió según el Ejemplo 1.

La frita A, junto con aditivos de molienda, se molió en húmedo a una finura de 0.1/16900# (tamiz de ensayo de esmalte BATER®) para obtener la suspensión de esmalte "a". La composición de la suspensión se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11:

Componente	"a", partes en peso
Frita	100
Ácido bórico	4
Hidróxido de potasio	1,0
Silicato de sodio	1
Pigmento negro	10
Agua desionizada	55-60

- 10 Con el fin de obtener una buena adherencia sobre aleaciones de Al-Mg, el sustrato se revistió previamente con una composición de esmalte bien conocida. El espesor de la capa era de aproximadamente 20-25 µm. Con el fin de obtener una resistencia al detergente para lavavajillas y al ácido, la suspensión "a" de esmalte se pulverizó en húmedo sobre la primera capa como la segunda capa. El espesor de la capa era de aproximadamente 50-60 µm. Después de secar las 2 capas, la composición se coció a la temperatura de 560°C.

- 15 La composición de esmalte se ensayó según:

El ensayo de astillado

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 12.

Tabla 12:

Aleación N	Aleaciones de aluminio-magnesio	
	3105	3004
Ensayo de astillado	Ok	Ok
Resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Pemco" - Calgonit® compacto 6h/60°C - 30 g Calgonit®/l: Pérdida de peso - 1,1 g/m ² Resistencia al ácido, EN14483-1, §9, clase A		

Ejemplo 6:

Una tercera frita C de vidrio se fundió según medios convencionales (1.150°C / 20min) de manera que se obtuvo una frita de vidrio después de la fusión con la composición y la TEC se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13:

Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Li ₂ O	MoO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	TEC 400
0,5	2	2,5	4,3	11,8	2,3	0,3	19,1	2	37	18,2	159x10 ⁻⁷

5

La frita se molió en húmedo a una finura de 0.1/16900# (tamiz de ensayo de esmalte BAYER®) a la suspensión de esmalte. La composición de la suspensión se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14:

Componente	Partes en peso
Frita	100
Ácido bórico	4
Hidróxido de potasio	1,5
Silicato de sodio	1
Agua desionizada	50

10 Después del molido y tamizado el esmalte se pulverizó sobre el sustrato y se coció a la temperatura de 560°C. El espesor de la capa era de aproximadamente 65-80 µm.

El esmalte se ensayó según:

Ensayo de astillado

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 15.

15

Tabla 15:

Sustrato	Aleaciones de aluminio, aleaciones de aluminio-magnesio					Acero inoxidable		Aluminio fundido
	4917	4006	3003	3105	3004	304	316L	
Ensayo de astillado	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
Resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Pemco" - Calgonit® compacto 6h/60°C - 30 g Calgonit®/l: Pérdida de peso - 1,8 g/m ² Resistencia al ácido, EN14483-1, §9, clase A+								

Ejemplo 7:

Dicha tercera frita C de vidrio se fundió según medios convencionales (1.150°C / 20min) de manera que se obtuvo una frita de vidrio después de la fusión con la composición y la TEC se muestra en la Tabla 13.

20 La frita se molió a una finura D (50) 3-4 µm. Se mezclaron 100 g del polvo con 40 g del medio de serigrafía a la pasta. La pasta se aplicó sobre la superficie esmaltada (como el Ejemplo 6) usando tecnología de serigrafía. Después del secado, la capa de esmalte se coció a la temperatura de 560°C. El espesor de la capa era de aproximadamente 5-6 µm.

El esmalte se ensayó según:

Ensayo de astillado

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 16.

Tabla 16

Sustrato	Aleación de aluminio
	4006
Ensayo de astillado	Ok
Resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Pemco" - Calgonit® compacto 6h/60°C - 30 g Calgonit®/l: Pérdida de peso - 0,3 g/m ² Resistencia al ácido, EN14483-1, §9, clase AA	

5 **Ejemplo 8:**

Dichas fritas A, B y C de vidrio se compararon con siete composiciones de fritas sin V₂O₅ conocidas. Las composiciones de las referencias son según los documentos DE 3516009 A1, FR-A-1251458, SU 1803394 y DE 2422291 A1.

10 La composición de referencia 1 es según el documento DE 3516009 A1, Ejemplo 4. Las referencias 2 a 4 son según el documento FR-A-1241468, composiciones B, C y D. La composición de referencia de la fritas 5 es según el documento SU 1803394, Ejemplo 1. Según el documento DE 2422291 A1, Tabla II, las fritas 3 y 4 son las composiciones de las referencias 6 y 7.

Las composiciones de las diferentes fritas, en % en peso, pueden consultarse en la Tabla 17.

Tabla 17:

Composición	Frita A	Frita B	Frita C	Ref 1	Ref 2	Ref 3	Ref 4	Ref 5	Ref 6	Ref 7
Al ₂ O ₃	0,5	0,1	0,5	1,5	3	3	7			
B ₂ O ₃	2	0,6	2	4		4	2	3,3	2,54	2,51
BaO		0,3								
SrO						3				
CaO	2,5		2,5	2,5			2			
CuO							2,5	4,2		
Sb ₂ O ₅						2	3			
SnO ₂					5	3				
Fe ₂ O ₃	4,3	3	4,3	3	0	0	0		5,79	5,72
CoO										
NiO									4,3	5,59
MnO										
K ₂ O	11,8	11,8	11,8	13	8	8	12	0	12,4	12,2
Li ₂ O	2,3	2,3	2,3	5	5	3	2,5	3,7	3,67	3,62
Na ₂ O	19,1	19,2	19,1	15	28	20	20	27,8	17,6	17,4
F ₂										

(Cont.)

ES 2 402 566 T3

MoO ₃	0,3		0,3							
P ₂ O ₅	2	1,6	2	2		2,5	2			
SiO ₂	39,1	35,2	37	38	30	40	34	38	38,1	37,6
TiO ₂	16,1	23,7	18,2	16	21	11,5	13	22,5	15,6	15,4
TiO ₂		2,2								
V ₂ O ₅										
ZrO ₂										
ZnO										
Na ₂ SiF ₆								0,5		

Las fritas A, B y C, así como las fritas de vidrio de referencia se molieron a una finura de 0.1/15900# (tamiz de ensayo de esmalte BAYER®) para obtener la suspensión de esmalte. La composición del esmalte se muestra en la Tabla 9. Las suspensiones se pulverizaron sobre el sustrato.

5 Los esmaltes se ensayaron según:

El ensayo de astillado.

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 18.

Tabla 18:

Composición	Frita A	Frita B	Frita C	Ref 1	Ref 2	Ref 3	Ref 4	Ref 5	Ref 6	Ref 7
4006**	Buena	Buena	Buena	Buena	*	Media	Media	Buena	Buena	Buena
4917**	Buena	Buena	Buena	Media	*	Media-mala	Mala	Buena	Buena	Media

* La referencia 2 no es aplicable en valores de pH superiores a 12
 ** Los sustratos 4006 y 4917 representan aleaciones de aluminio

10 La resistencia al detergente para lavavajillas, ensayo doméstico "Pemco" - Calgonit® compacto 6h/60°C - 30 g de Calgonit®/l. Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 19.

Tabla 19:

Composición	Frita A	Frita B	Frita C	Ref 1	Ref 2	Ref 3	Ref 4	Ref 5	Ref 6	Ref 7
Ensayo de detergente para lavavajillas*	2,4	0,8	1,8	2,5	*	2,1	1,9	1,2	1,7	1,8

* La referencia 2 no es aplicable a valores de pH superiores a 12

La resistencia al ácido según EN 14483-1, §9. Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 20.

15

Tabla 20:

	Frita A	Frita B	Frita C	Ref 1	Ref 2	Ref 3	Ref 4	Ref 5	Ref 6	Ref 7
Resistencia al ácido	A+	AA	A+	no clasificado	no clasificado	no clasificado	no clasificado	no clasificado	A	A
$\text{Li}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	0,53	0,25	0,39	1,13	0,64	1,1	0,69	0,6	0,68	0,68

Los esmaltes de la presente invención muestran una resistencia al ácido muy buena, que no puede ser alcanzada por los esmaltes de referencia, en el que la proporción molar de $(\text{Li}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ a TiO_2 es mayor que la de la presente invención

- 5 La resistencia al ácido de los esmaltes transparentes es mejor que la de los esmaltes pigmentados, ya que el aditivo de los pigmentos afecta frecuentemente a la estabilidad química del esmalte.

10 Se comparó el color de los esmaltes resultantes, según el espacio de colores "Lab", "L" significa luminosidad, y "a" y "b" son las dimensiones de color opuesto. Un valor de L de 100 significa un esmalte muy luminoso, mientras que un valor de 0 significa uno extremadamente oscuro. Los colores rojo y verde del esmalte se consideran en el valor a, mientras que el amarillo y el azul se consideran en el valor b.

Los resultados pueden encontrarse en la Tabla 21.

Tabla 21:

	Frita A	Frita B	Frita C	Ref 1	Ref 2	Ref 3	Ref 4	Ref 5	Ref 6	Ref 7
Color	transparente	transparente	transparente	crema-opaca	blanca	transparente	azul-verde oscuro	azul-verde oscuro	marrón oscuro	marrón oscuro
L	69,5	67,5	70,9	72,3	72,2	59,7	49,2	54,1	47,3	41,7
a	-1,8	-0,5	-1,6	-1	1	0,58	-7,9	-13,2	11	8,1
b	18	14,7	15,6	10,1	-1,8	8,18	-11,6	-17,5	25,6	16,2
La transparencia del esmalte, incluyendo valores a y b bajos, es necesaria para dar color con pigmentos inorgánicos y/o pigmentos de efecto										

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de esmalte para porcelana transparente para esmaltar un sustrato seleccionado de entre el grupo de aluminio, aluminio fundido, aleación de aluminio, aleación de aluminio-magnesio, cobre, acero inoxidable austenítico y acero dulce, incluyendo dicha composición una frita de vidrio, comprendiendo dicha frita de vidrio en peso:

- 5 de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 50% en peso de SiO_2 ,
de aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 40% en peso de R_2O ,
de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 25% en peso de TiO_2 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 5% en peso de RO,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de V_2O_5 ,
10 de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 5% en peso de Fe_2O_3 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 5% en peso de Sb_2O_3 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 3% en peso de SnO_2 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 2% en peso de B_2O_3 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 3% en peso de Al_2O_3 ,
15 de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de P_2O_5 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 1% en peso de MoO_3 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 2% en peso de F_2 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de ZrO_2 ,
de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 4% en peso de ZnO y
20 de aproximadamente el 0% en peso a aproximadamente el 6% en peso de N_2O_5 , donde
 R_2O es una combinación de óxidos alcalinos seleccionados de entre el grupo de Na_2O , K_2O y Li_2O en fracciones molares de:
 Na_2O 10 - 23% molar
 K_2O 7 - 20% molar
25 Li_2O 1 - 6,5% molar
en la que la proporción molar de $(\text{Li}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3)$ a TiO_2 es de 0,2 a 0,6, y
RO es un óxido alcalino térreo seleccionado de entre el grupo de CaO, SrO, BaO, MgO y sus combinaciones.

2. Composición según la reivindicación 1, que carece completamente de V_2O_5 .

3. Composiciones según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además pigmentos inorgánicos y/o pigmentos de efecto.

- 30 4. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además adiciones en molino habituales, en particular, seleccionadas del grupo de ácido bórico, ácido fórmico, ácido molíbdico, molibdato de sodio, molibdato de amonio, silicato de potasio, silicato de sodio, silicato de litio, hidróxidos, fluoruros, carbonatos, nitrato, nitrito, aerosoles, urea, pigmentos inorgánicos, pigmentos de efecto y sus combinaciones.

- 35 5. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, para esmaltar un sustrato seleccionado de entre el grupo de aluminio, aluminio fundido, aleación de aluminio, aleación de aluminio-magnesio, cobre, acero inoxidable austenítico y acero dulce.

6. Sustrato seleccionado de entre el grupo de aluminio, aluminio fundido, aleación de aluminio, aleación de aluminio-magnesio, cobre, acero inoxidable austenítico y acero dulce que tiene una superficie esmaltada realizada en una frita de esmalte según una de las reivindicaciones 1 a 4.