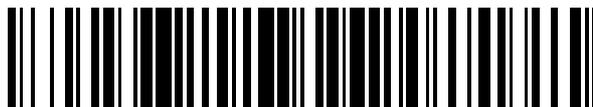


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 443**

21 Número de solicitud: 201330044

51 Int. Cl.:

**C04B 41/86** (2006.01)

**C03C 8/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**16.01.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**16.07.2014**

71 Solicitantes:

**ADICEM VALORIZACION, S.L. (100.0%)  
AVDA. DE EUROPA, S/N.-EDIFICIO MONFORT  
12006 CASTELLON DE LA PLANA (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**SERRANO PASCUAL, Emilio Vicente**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Nuria**

54 Título: **METODO PARA LA FORMACION DE CRISTALES BLANCOS OPACOS, EN EL INTERIOR DE LA MASA VITREA DE LAS FRITAS Y ESMALTES CERAMICOS.**

57 Resumen:

Método para la formación de cristales blancos opacos, en el interior de la masa vítrea de las fritas y esmaltes cerámicos.

Al contrario de todo lo hasta ahora experimentado e incluso lo que se está aplicando actualmente. Este método se fundamenta en la cantidad exacta de los óxidos que aportan las materias primas que se utilizan y las reacciones que se producen en su tratamiento: homogenización, fusión a temperatura, tiempo, presión y granulometría, adecuadas, aplicación en el soporte y sinterización final, haciendo que tanto en el calentamiento como en el enfriamiento el intervalo de 700-850 y 850-700°C sea lento. El tiempo de permanencia, de la frita o del esmalte cerámico, a su máxima temperatura ha de ser el preciso, menos de 9 minutos y entre 1.000 y 1.100°C, para que su efecto fluido sea muy alto.

**ES 2 477 443 A1**

**MÉTODO PARA LA FORMACIÓN DE CRISTALES BLANCOS OPACOS, EN EL INTERIOR DE LA MASA VÍTREA DE LAS FRITAS Y ESMALTES CERÁMICOS**

**DESCRIPCIÓN**

**Sector de la técnica**

La invención está realizada para su utilización en la industria de fabricación de fritas y esmaltes cerámicos y en la industria de fabricación de mayólica, gres y gres porcelánico.

**Objeto de la invención**

Éste no es más que crear reacciones entre los óxidos minerales, que en concentraciones adecuadas, se introducen. Obteniendo artificialmente piroxenos ( $MgAl_2SiO_5$ ) magmáticos, con un alto índice de refracción. Obteniendo así mismo ( $SrSiO_3$ ) con un alto poder fundente y que cambia fácilmente al estado cristalino. Creando cristales blancos opacos, que la naturaleza ya los crea.

Eliminar la dependencia del silicato de circonio ( $SiO_4Zr$ ) muy refractario. Y reducir el consumo de energías en los sectores indicados.

No utilizar para la opacificación, gahnitas ( $ZnAl_2O_3$ ) altamente refractarias, ni esfenas ( $CaTiSiO_5$ ) muy fotosensibles, ni diópsidos ( $MgCa_2SiO_3$ ) con bajo índice de refracción, ni nucleantes ( $P_2O_5$ ) bastante tóxico, o para no enumerar más, willemita ( $ZnSiO_3$ ) refractaria.

**Estado de la técnica**

Para obtener la opacidad en las fritas y esmaltes cerámicos se utilizaban los productos  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $CeO_2$ , y  $SnO_2$ . Los productos mencionados no forman cristales en el interior de la masa vítrea. Tienen un elevado índice de refracción y de ahí su uso como opacificantes. Todos actúan como estabilizadores de la masa vítrea al ser su potencial iónico inferior a 7.

En la actualidad opacidad, blancura y brillo se producen cuando existen diferencias entre los índices de refracción entre las fases, masa vítrea y los cristales en ella presentes.

5 El  $\text{SiO}_4\text{Zr}$  que también es un silicato magmático se utiliza en cerámica para obtener la deseada opacidad. Este  $\text{SiO}_4\text{Zr}$  estequiométricamente está formado por un 67'2% de  $\text{ZrO}_2$  y un 32'8% de  $\text{SiO}_2$ . Pero lleva como impurezas un 0'2% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  un 0'1% de  $\text{TiO}_2$  y como trazas en ppm  $\text{HfO}_2$ , U, Th y La, o sea que es ligeramente radioactivo. Prioritariamente se extrae para obtener  $\text{TiO}_2$ .

10 Siendo un silicato magmático, que ya tiene los cristales formados. Cuando llega al sector cerámico, primero se molidura a una granulometría adecuada, en forma de harina o micronizado, luego se mezcla con otras materias primas y se pasa al horno de fritar, a la temperatura que está el horno los cristales desaparecen. Vuelven a aparecer algunos, no todos, cuando el fundido se enfría rápidamente, vertiéndolo en agua, una vez seco se vuelve a moliturar y otra vez a separar  
15 algunos cristales menos. Se aplica en el soporte y finalmente se vuelve a cocer junto con el soporte en el horno de vidriar que tiene dispuesta la cronotermia, para volver a formar los cristales iniciales, aunque no todos.

20 Los minerales de los óxidos que se introducen en esta invención, como otros elementos, tienen su valencia, radio y potencial iónico y siempre que se pongan en contacto en las concentraciones adecuadas y se den las condiciones precisas (tiempo, presión, temperatura y tamaño) reaccionaran y se obtendrán los productos buscados. Así mismo, en esta invención, el fortísimo contenido energético del enlace Si-O-Si que tienen las fritas actuales, se ve notablemente  
25 aumentado.

Las curvas dilatométricas de las fritas actuales son irregulares en tiempos y temperaturas. No pasa así con las fritas de la invención que son regulares.

30 Por cuanto a las temperaturas de ablandamiento, son para las fritas actuales de 930°C y de 900°C para las fritas de la invención. Temperaturas de esfera, para las fritas actuales de 1.190°C y para las fritas de la invención 1.130°C. Y las temperaturas de sellado son de 800°C para las fritas actuales y de 780°C para las fritas de invención.

Si la naturaleza crea estos cristales, se deduce que los minerales, que los forman, existen en cantidades notables y asequibles. Cuatro requerirán un tratamiento para obtenerlos, el resto solamente requerirán extraerlos de la roca que los contiene y adecuarlos para su uso.

5 La isotropía funcional, que adquieren los productos obtenidos con las composiciones de la invención, es más estable que la que tienen los productos obtenidos con el procedimiento actual. Motivada por el elevado efecto fluido de los productos que se obtienen con esta invención, aplicando los parámetros precisos para obtener los piroxenos magmáticos artificiales.

10 **Descripción detallada de la invención**

La concentración en moles de los óxidos a utilizar, ha de estar forzosamente dentro de los valores que se dan seguidamente:

15	Li <sub>2</sub> O	0'03	y	0'14
	Na <sub>2</sub> O	0'09	y	0'28
	K <sub>2</sub> O	0'11	y	0'32
	CaO	0'02	y	0'32
	MgO	0'07	y	0'24
20	SrO	0'10	y	0'42
	BaO	0'06	y	0'08
	ZnO	0'02	y	0'10
	SiO <sub>2</sub>	1'21	y	4'36
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0'13	y	0'46
25	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0'03	y	0'14

El estudio de la formación de la fase cristalina, no es de menor importancia, que el estudio de una cierta estructura definida que se ha formado en el cristal.

30 Es necesario que, dados los parámetros adecuados para ello, se forme Sr.SiO<sub>3</sub>. Porque por un lado goza de un alto efecto fluido y por otro es un compuesto de alta cristalización, por la fase metasilicada del Sr con cationes divalentes.

El porcentaje en moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nunca debe ser inferior al 5%. El porcentaje en moles de  $\text{B}_2\text{O}_3$  nunca debe ser superior al 3%. Si no se cumple estas condiciones la cristalizabilidad, es muy escasa.

5 El  $\text{Li}_2\text{O}$  es el componente más activo en el fundido. Basado en la generación de eutecticos con los aluminosilicatos de otros cationes monovalentes. Sus concentraciones oscilan, en moles, entre el 1 y 2%. Aumenta el efecto fluido y aumenta los nexos estructurales de los cristales debido al aumento de las atracciones electrostáticas entre cationes y aniones (electrolitos iónicos).

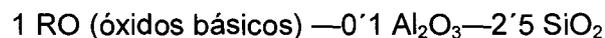
10

Así pues la composición óptima en el grupo RO (óxidos básicos como de calcio, de sodio, de zinc, etc.) es de capital importancia. En los piroxenos el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sustituye a la  $\text{SiO}_2$  en función del tiempo, presión, temperatura y el tamaño de partícula, determinando las fases minerales que van a aparecer, por polimorfia estructural. Son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ . La gran diferencia entre los sistemas de opacificación, actual de fritas cerámicas y el que se expone en esta invención, es que se recurre a creación controlada de un magma artificial.

15

En la actualidad para la obtención de vidriados blancos opacos corresponden a los límites siguientes:

20



25

De la misma manera que se tiene que dar: en moles, que la suma de los moles del grupo RO sea 1. Los de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen que oscilar entre 0'28 y 0'40. Los de  $\text{SiO}_2$  se obtienen del producto por 10 de los moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los de  $\text{B}_2\text{O}_3$  de multiplicar por 1'6 los moles de  $\text{SiO}_2$ . La suma de los moles  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{BaO}$  ha de ser inferior a 0'5. Los moles de  $\text{CaO}$  tienen que oscilar entre 0'5 y 0'57. Los moles de  $\text{ZnO}$  deben ser inferiores a 0'15. Los moles de  $\text{MgO}$  deben ser inferiores a 0'15. Sobre la cantidad de  $\text{SiO}_4\text{Zr}$  solamente especifica que este entre el 8 y 12% en peso del total de la mezcla.

30

Imposible de realizar en esta invención, si se observa la tabla de concentraciones dada anteriormente.

5 Para obtener cristales, en esta invención se ha de dar que la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  tiene que oscilar entre 1/2 y 1/4. Y que además estén presentes el SrO y el  $\text{Li}_2\text{O}$ , así el efecto fluido de los productos que funden, que está en función de la energía requerida para romper o debilitar los enlaces. El SrO y el  $\text{Li}_2\text{O}$  disminuyen notablemente esta energía.

10 La invención actual está basada a partir de los trabajos realizados allá por el año 1950 tanto en el Instituto de Ciencias y Cerámica de la URSS, como en el Consejo de Investigación Nacional de Canadá para sustituir el  $\text{PbO}_2$ , por su toxicidad, por el SrO y solamente para conseguir el mismo efecto fluido. En aquellos trabajos, las concentraciones de moles, relaciones entre ellos, presiones, tiempos, temperaturas y granulometrías estaban adaptadas a los elementos productivos de la época.

15 En esta invención se han tomado las bases científicas y se han modificado notablemente para adaptarlas a los actuales procesos productivos. Porque el SrO tiene otra serie de propiedades, aparte de su gran efecto fluido. Que han dado lugar, en esta invención, a fritas y esmaltes cerámicos totalmente diferentes a los que actualmente se utilizan y con rendimientos notablemente mejorados.

20 Los objetivos que se marcaron para la realización de la invención, fueron las relaciones de estabilidad de los polimorfos estructurales del metasilicato de magnesio y aluminio (54% de  $\text{SiO}_2$ , 21% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 25% de  $\text{MgO}$ ), su disminución volumétrica, los mecanismos de sinterización, las propiedades microestructurales, evolución de las fases cristalinas y la cantidad de fase vítrea. Todo ello como ya se ha dicho motivado por las condiciones de procesado a que son sometidas  
25 las distintas composiciones y las características de las materias primas utilizadas.

### REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

30 Se propone en esta patente de "Método para la formación de cristales blancos opacos, en el interior de la masa vítrea de las fritas y esmaltes cerámicos", realizar un tratamiento que consiste en:

- a) La concentración en moles de los óxidos a utilizar, ha de estar forzosamente dentro de los valores que se dan seguidamente:

	Li <sub>2</sub> O	0'03	y	0'14
	Na <sub>2</sub> O	0'09	y	0'28
	K <sub>2</sub> O	0'11	y	0'32
	CaO	0'02	y	0'32
5	MgO	0'07	y	0'24
	SrO	0'10	y	0'42
	BaO	0'06	y	0'08
	ZnO	0'02	y	0'10
	SiO <sub>2</sub>	1'21	y	4'36
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0'13	y	0'46
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0'03	y	0'14

15 Para cada frita que se quiera confeccionar, se toman de la anterior tabla y sin salirse de los límites establecidos, los óxidos precisos. Y hay que seguir las siguientes reglas: La suma de moles RO (óxidos básicos) tiene que oscilar entre 0'8 y 1'7 moles. Los moles de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen que salir de multiplicar los moles de K<sub>2</sub>O por 0'3. La suma de moles de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaO, MgO ha de ser inferior a 0'63. Los moles de K<sub>2</sub>O multiplicados por 0'3 son los moles de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los moles de MgO multiplicados por 1'5 son los moles de SrO. La suma de moles de ZnO y de MgO ha de ser inferior a 0'28. Los moles de Li<sub>2</sub>O son los que se hallan de multiplicar los moles de Na<sub>2</sub>O por 0'3. Y la relación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ha de estar entre 1/2 y 1/4.

20 b) Con los óxidos elegidos, bien por el método Seger, por porcentajes o por programa informático. Se obtiene la receta de las materias primas que aportan los óxidos.

25 c) Por medio de una homogenizadora mecánica se mezclan todas las materias primas hasta que sean todas uniformes. Y con un tamaño de partícula menor o igual a 100 micras.

30 d) El paso siguiente es la fusión de la mezcla uniforme que se realiza en un horno adecuado, a una temperatura entre 1.100 y 1.300 ° C y a una presión de 5'99 bares, utilizando O<sub>2</sub> y gas natural. Así se consigue el efecto fluido preciso para obtener los primeros cristales.

e) Una vez está fundida la mezcla y según del horno en que se ha realizado, se enfría rápidamente, habitualmente empleando agua. Hay nueva formación de cristales. Posteriormente se elimina, por secado, la humedad.

5

f) Bien, tanto si se trata de una frita como de un esmalte cerámico, se pasa al proceso de molturación junto con agua, es recomendable que para estos productos, se utilice como agente suspensivante la montmorillonita o formaldehído, en lugar del caolin, ya que este introduce  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  que destruirían la composición elegida eliminando su efecto cristalizador. La barbotina obtenida tiene que gozar de un tamaño de partícula, tal que a 1.600-1.700 gr/l y sobre un tamiz de 45 micras quede retenido un residuo del 2% en volumen.

10

g) En las condiciones anteriores, tanto si se trata de una frita como si se trata de un esmalte cerámico se aplica sobre el soporte, pasando al horno de vidriar. Para esta invención y tomando para los hornos actuales es preciso que en el calentamiento y de 700-850 °C sea lento y a una presión de a 4 bares. La temperatura en la zona de cocción debe estar entre 1.100 y 1.130 °C, a una presión de 8'99 bares. El enfriamiento y de 850-700 ° C también lento y a una presión de 4'99 bares.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la formación de cristales blancos opacos en el interior de la masa vítrea de las fritas y esmaltes cerámicos, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

5

- a) Elección de las concentraciones en moles, de los óxidos a utilizar.
- b) Confeccionar la frita siguiendo el método Seger, % o programa informático.
- c) Elección de las materias primas y confección de la receta. Homogenización.
- d) Fusión de la mezcla elegida entre 1.100-1.300 ° C y 5'99 bares de presión.

10

e) Secado de la frita, composición de los esmaltes.

15

f) Molturación junto con agua

g) Cocción y enfriamiento.

20

2. Método, según reivindicación 1, caracterizado porque en la fase a), las concentraciones en moles de los óxidos elegidos han de estar entre los siguiente márgenes:

	Li <sub>2</sub> O	0'03	y	0'14
	Na <sub>2</sub> O	0'09	y	0'28
25	K <sub>2</sub> O	0'11	y	0'32
	CaO	0'02	y	0'32
	MgO	0'07	y	0'24
	SrO	0'10	y	0'42
	BaO	0'06	y	0'08
30	ZnO	0'02	y	0'10
	SiO <sub>2</sub>	1'21	y	4'36
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0'13	y	0'46
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0'03	y	0'14

3. Método, según reivindicación 1, caracterizado porque en la que en la fase a), se confecciona la fórmula de manera que para cada frita que se quiera confeccionar, se toman de la anterior tabla y sin salirse de los límites establecidos, los óxidos precisos, de acuerdo con los siguientes criterios:

5

- La suma de moles RO (óxidos básicos) tiene que oscilar entre 0'8 y 1'7 moles.
- Los moles de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen que salir de multiplicar los moles de K<sub>2</sub>O por 0'3.
- La suma de moles de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaO, MgO ha de ser inferior a 0'63.
- Los moles de K<sub>2</sub>O multiplicados por 0'3 son los moles de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Los moles de MgO multiplicados por 1'5 son los moles de SrO.
- La suma de moles de ZnO y de MgO ha de ser inferior a 0'28.
- Los moles de Li<sub>2</sub>O son los que se hayan de multiplicar los moles de Na<sub>2</sub>O por 0'3.
- Y la relación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ha de ser 1/2 1/4.

10

4. Método, según reivindicación 1, caracterizado porque en la fase b) y c), bien por el método Seger, por porcentajes o por programa informático, se eligen las materias primas y por medios mecánicos se obtiene una mezcla homogénea, tanto en composición como en tamaño de partícula de 100 micras.

20

5. Método, según reivindicación 1, caracterizado porque en la fase d), la mezcla homogénea se pasa al horno de fusión en el que a una temperatura entre 1.100 y 1300 ° C y a una presión de 5'99 bares y utilizando O<sub>2</sub> y gas natural, queda terminada la operación.

25

6. Método, según reivindicación 1, caracterizado porque en la fase e) y f), la frita o esmalte, se seca y se moltura por vía húmeda, para mantener en suspensión, se debe emplear montmorillonita o formaldehído y a 1.600-1.700 gr/l de densidad y sobre un tamiz de 45 micras el residuo que queda no debe superar en ningún caso el 2% en volumen, con la particularidad de que la cocción debe ser lenta en la fase de calentamiento entre 700 y 850 °C a una presión de 4 bares y en la zona de máxima temperatura hasta 1.130 °C y un máximo de 8'99 bares un tiempo corto, un tiempo máximo de 8 minutos, mientras que el enfriamiento, en el intervalo de 850-700 °C es igualmente lento y a una presión de 4'99 bares.

30



②① N.º solicitud: 201330044

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.01.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B41/86** (2006.01)  
**C03C8/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2133223 A1 (SERRANO PASCUAL E.) 01/09/1999, columna 2, línea 36 – columna 3, línea 56; Ejemplos 2 y 3.	1, 3-5
X	GB 808401 A (NAT LEAD CO) 04/02/1959, página 1, líneas 49-62; Ejemplo 1.	1,4,5
X	WO 2007059808 A1 (COLOROBIA ESPANA SA ET AL.) 31/05/2007, páginas 9-16.	1,4,5

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 nº:

Fecha de realización del informe  
26.11.2013

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C03C, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD TXT (WO, US, EP, CA, GB, AU)

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.11.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 2,6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1, 3-5	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 2,6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1, 3-5	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2133223 A1 (SERRANO PASCUAL E.)	01.09.1999
D02	GB 808401 A (NAT LEAD CO)	04.02.1959
D03	WO 2007059808 A1 (COLOROBIA ESPANA SA et al.)	31.05.2007

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un método para la formación de cristales blancos opacos en el interior de la masa vítrea de fritas y esmaltes que evita la introducción de opacificantes.

El documento D01 divulga un método para la formación de fritas y esmaltes cerámicos opacos a partir de una formulación de óxidos carentes de opacificantes calculada a partir de la fórmula Seger. Para ello, se parte de las materias primas necesarias para el aporte de los óxidos (boracita, caolín, colemanita, cuarzo, óxido de cinc, carbonatos de calcio, bario y magnesio, carbonatos y silicatos de estroncio y litio y pegmatita sódica) y se mezclan homogéneamente hasta conseguir una masa en forma de polvo que se trata térmicamente en un horno de fritar a una temperatura entre 1300 y 1450°C. Tras su enfriamiento brusco en agua fría, se obtiene una frita la siguiente composición: óxido de litio (0,06-0,22 moles), óxido de sodio (0-0,68 moles), óxido de potasio (0-0,29 moles), óxido de calcio (0,04-0,36 moles), óxido de magnesio (0,01-0,16 moles), óxido de estroncio (0,09-0,36 moles), óxido de bario (0-0,03 moles), óxido de cinc (0-0,12 moles), sílice 0,98-3,48 moles, alúmina (0,15-0,38 moles) y óxido de boro (0,42-1,47 moles). Para la obtención del esmalte, la frita obtenida se moltura con agua y opcionalmente, con feldespatos, cuarzos y /o caolines, se aplica sobre el soporte cerámico y se trata a 1190°C durante 45 minutos. Ver columna 2, línea 36 □ columna 3, línea 56; Ejemplos 2 y 3.

A la vista del documento D01 las reivindicaciones 1 y 3-5 carecen de novedad según el artículo 6.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.

El documento D02 divulga un método para la preparación de una frita y un esmalte opaco mediante una composición de vidrio de aluminosilicato con otros óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos (Na, Ca, Mg, Sr) además de otros componentes. Para la preparación de la frita se funde a 1380°C una mezcla de las materias primas que proporcionan los distintos porcentajes de óxidos. Posteriormente, se tritura con arcilla, nitrito de sodio, carbonato potásico y agua. Se pasa por un tamiz de 74 micras y se deposita sobre un azulejo en estado bizcocho. El tratamiento térmico se realiza con una rampa de calentamiento de 7 horas hasta 1100°C en atmósfera de oxígeno donde se mantiene una hora y media. Ver página 1, líneas 49-62; ejemplo 1.

Por lo tanto, las reivindicaciones 1, 4 y 5 carecen de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D02 (Art. 6.1. Ley 11/1986 de Patentes).

El documento D03 divulga un método para la formación de cristales blancos opacos de óxidos de calcio, titanio y silicio en una frita y su esmalte. Para ello se parte de las materias primas necesarias para que después de fundidas den una composición de sílice entre el 50 y 65%, de alúmina entre el 4 y 12%, de óxido de titanio entre 4 y 10%, de óxidos de sodio y potasio entre 2 y 7%, mezcla de óxido de magnesio y de calcio entre 10 y 22% así como menos del 8% de óxido de boro, menos del 2% de óxido de bario, menos de 2% de óxido de estroncio, etc. La frita se obtiene por fusión de las materias primas a temperaturas preferentes entre 1200 y 1800°C y enfriamiento brusco. Posteriormente, se tritura con la ayuda de agua y otros aditivos reológicos (carboximetilcelulosa, tripolifosfato de sodio, cloruro sódico), se aplica como esmalte sobre un soporte cerámico y se trata térmicamente entre 1000°C y 1200°C durante un tiempo entre 25 y 60 minutos. Ver páginas 9-16.

En consecuencia, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1, 4 y 5 carecen de novedad a la vista de lo divulgado en el documento D03 (Art. 6.1. Ley 11/1986 de Patentes).

En relación a las reivindicaciones 2 y 6 relativas a la composición del vidrio y a las condiciones de cocción del esmalte, respectivamente, se reconoce novedad y actividad inventiva por los siguientes motivos:

La diferencia entre lo divulgado en el documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, y el objeto de la reivindicación 2 es la concentración de óxido de boro.

El problema técnico a resolver en la solicitud es la creación de una frita opaca sin recurrir a la utilización de fases opacificantes de naturaleza refractaria (gahnitas, esfenas, diópsicos, circón, willemita) o nucleantes como el óxido de fósforo.

Este problema técnico se resuelve en la solicitud con unas concentraciones específicas de óxidos ( $> 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $< 3\% \text{B}_2\text{O}_3$ ) y un diseño de tratamiento térmico como el definido en la reivindicación 6.

No existe en el estado de la técnica ningún indicio que oriente a la utilización de una concentración específica de óxido de boro ni a unas condiciones de cocción (temperatura, velocidad calentamiento/enfriamiento, etc) con el fin de conseguir las condiciones de cristalinidad necesarias para la obtención de cristales blancos opacos como los recogidos en la solicitud.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 2 y 6 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1. y 8.1. de la Ley 11/1986 de Patentes).