

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 167**

51 Int. Cl.:

C03C 8/14 (2006.01)

C03C 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2010 PCT/US2010/038743**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10148041**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2010 E 10790087 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2454209**

54 Título: **Fritas y pigmentos rojos de cobre**

30 Prioridad:

19.06.2009 US 218645 P

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

08.03.2018

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Blvd.
Mayfield Heights, OH 44124, US**

72 Inventor/es:

**AXTELL, ENOS, A., III;
SAKOSKE, GEORGE, E.;
SCHULZ, ANDREAS;
HANICH, JUERGEN;
HECK, LOTHAR;
SPEER, DIETRICH y
BAUMANN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 167 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

Fritas y pigmentos rojos de cobre

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de esmalte y vidrio de baja cocción y alta durabilidad. En particular, la invención se refiere a composiciones de fritas de vidrio, y a vidrios, cerámicas y esmaltes preparados a partir de las mismas, que incluyen SiO₂, óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, óxido de estaño y óxido de cobre. Las composiciones poseen un color rojo obtenible sin el uso de cadmio, plomo, o cromo. Las composiciones se pueden usar para formar artículos de color rojo o como pigmentos en sustratos tales como vidrio, esmaltes, metales, e incluso como colorantes en termoplásticos.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 La coloración de vidrios, esmaltes, metales y plásticos con un color rojo ha presentado un reto especialmente difícil para los profesionales expertos. Tradicionalmente, uno o más de los óxidos de hierro o plomo o cromo o sulfuros de cadmio se han usado para dar un color rojo a dichos sustratos. Por ejemplo, óxido de hierro, Fe₂O₃, óxido de plomo Pb₂O₃, y sulfuro de cadmio y selenio ((Cd, Se)S), rojo de molibdeno y cromo, o pigmento rojo 104. Sin embargo, los óxidos de hierro a menudo tienen efectos secundarios no deseados, y metales pesados tales como el plomo, cromo (especialmente cromo hexavalente), cadmio y selenio han sido objeto de un estudio creciente por parte de las agencias medioambientales.

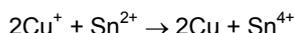
20 Además, la mayoría de los pigmentos de tonos rojos mencionados anteriormente imparten un color relativamente parduzco que frecuente supera el verdadero color rojo a menudo deseado. Ha habido una escasez de rojos realmente vivos e intensos en la industria del vidrio y esmaltes así como en la industria de termoplásticos.

En consecuencia, y en particular, el objetivo de este trabajo es teñir con cobre fritas de estaño reducido para producir pigmentos rojos. Como el cadmio se considera un metal pesado, reemplazar los pigmentos que contienen cadmio por pigmentos libres de cadmio ha sido durante mucho tiempo un objetivo de la industria del vidrio.

25 El documento SU 281 779 A1 describe composiciones de esmalte que comprenden 1-3% en peso de CuO y hasta 3% en peso de SnO₂.

Breve compendio de la invención

30 La invención se refiere a una serie vidrios, fritas de vidrio y composiciones de esmalte de vidrio de baja cocción y alta durabilidad que imparten un color rojo a paneles de vidrio, revestimientos de esmalte, plásticos, y otros sustratos. La invención describe el uso de un vidrio rojo rubí de cobre como pigmento para la decoración de vidrio, metal, cerámica, vitrocerámica y azulejos mediante serigrafía, pulverización o impresión digital. Una característica distintiva de la invención es la evitación de cadmio (y plomo) en pigmentos y producir el color rojo libre de cadmio. Como pigmento se usa un vidrio rojo de cobre. Los pigmentos se obtienen fundiendo y recociendo un vidrio que contiene estaño y cobre. Se forman partículas o racimos de cobre metálico en una reacción redox entre iones de cobre e iones de estaño:



Los iones de cobre se reducen por los iones de estaño en una etapa de recocido.

40 Como color de decoración se usa el pigmento solo o en combinación con una frita de vidrio, y se puede aplicar a un sustrato mediante, por ejemplo, impresión, cepillado, inmersión, rodillo o pulverización. Después se cuece un sustrato decorado con el pigmento para fundir el pigmento con el sustrato, fijándose a éste el color permanentemente.

45 Usando los pigmentos, fritas de vidrio y métodos de la invención, es posible obtener un color rojo en sustratos de vidrio, metálicos o cerámicos, usando una formulación libre de cadmio. Se puede usar serigrafiado, pulverización, o impresión termoplástica para aplicar el pigmento. También se prevén procedimientos de impresión indirecta que incluyen calcomanías. Los pigmentos de la presente invención se pueden usar también para colorear directamente plásticos. Cuando sea apropiado, se puede usar un solo ciclo de cocción para dar un color rojo a sustratos tales como vidrio, metales, y cerámica. Algunas realizaciones implican etapas de cocción y recocido por separado, o más de una etapa de cocción.

50 Asimismo es posible usar también la frita no recocida como un colorante de antecrisol. En este caso, la frita se añade a una masa de vidrio fundido en el canal de alimentación. Objetos de vidrio, especialmente botellas, frascos o vasos, se forman después y los objetos se someten a tratamiento térmico para que desarrollen un color rojo.

La invención incluye también métodos para fabricar las diversas fritas y pigmentos de vidrio rojo descritos en la

presente memoria, ya sea (a) fundiendo una fritas roja o (b) recociendo una fritas reductora previamente cocida con un compuesto de cobre (por ejemplo, sulfato de cobre, nitrato de cobre, etc.), que proporciona iones de cobre, que se intercambian con los de la fritas reductora. En (b), el compuesto de cobre se puede combinar con el vidrio reductor antes de que el vidrio reductor sea fritado también.

- 5 En particular, la invención proporciona una composición de esmalte cocido que está libre de: plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo y sulfuros, comprendiendo la composición una parte de sólidos que comprende una parte de fritas, en donde la parte de fritas comprende, antes de la cocción: (a) 50-75% en peso de SiO_2 , (b) 4-22% en peso de R_2O , en donde R es al menos uno de Na y K, (c) 2-30% en peso de $\text{R}'\text{O}$ en donde R' es al menos uno de Mg, Ca, Sr y Ba, (d) 0,5-20% en peso de B_2O_3 , (e) 0-15% en peso de Al_2O_3 , (f) 1-15% en peso de SnO , y (g) 1-10% en peso de Cu_2O . Cuando se aplica y cuece en un sustrato adecuado tal como vidrio, esmalte o metal, la fritas de la invención imparte un color rojo al mismo.

- 10 En otra realización, la invención se refiere a una composición de esmalte que está libre de plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo, cromo y sulfuros añadidos deliberadamente, comprendiendo la composición una parte de sólidos que comprende una parte de fritas, en donde la parte de fritas comprende, antes de la cocción: (a) 60-75% en peso de SiO_2 , (b) 8-20% en peso de Na_2O , (c) 8-20% en peso de K_2O , (d) 1-15% en peso de SnO , 5-15% en peso de CaO , y 1-5% en peso de Cu_2O .

- 15 Otra realización más de la invención implica un método de decoración de un sustrato de vidrio que comprende: (a) aplicar a un sustrato de vidrio, sustrato cerámico o sustrato metálico una composición de esmalte que está libre de: plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo, cromo y sulfuros añadidos deliberadamente, comprendiendo la composición una parte de sólidos, en donde la parte de sólidos comprende una parte de fritas, en donde la parte de fritas comprende, antes de la cocción: (i) 50-75% en peso de SiO_2 , (ii) 4-22% en peso de R_2O , en donde R es al menos uno de Na y K, (iii) 3-15% en peso de CaO , (iv) 0-15% en peso de MgO , (v) 0,5-20% en peso de B_2O_3 , (vi) 0-15% en peso de Al_2O_3 , (vii) 1-15% en peso de SnO , y (viii) 1-10% en peso de Cu_2O , y (b) cocer el sustrato y composición de esmalte a una temperatura suficiente para hacer fluir la composición de esmalte y provocar que la composición de esmalte se adhiera al menos parcialmente al sustrato de vidrio.

Otra realización más de la invención es una composición de pigmento rojo en partículas que incluye una fritas de vidrio y partículas de cobre o racimos de cobre.

Otra realización de la invención es una composición de pigmento rojo en partículas que incluye una fritas de vidrio que incluye iones de cobre e iones de estaño.

- 20 Un método para fabricar vidrio rojo que comprende añadir una fritas colorante a una masa de vidrio incoloro fundido en un canal alimentador, formación de objetos de vidrio a partir de la masa fundida de vidrio, después someter los objetos de vidrio a tratamiento térmico para que desarrollen un color rojo. Este método implica una fritas que está libre de plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo, cromo y sulfuros, y en donde la composición comprende, antes de la fusión: (i) 50-75% en peso de SiO_2 , (ii) 4-22% en peso de R_2O , en donde R es al menos uno de Na y K, (iii) 2-30% en peso de $\text{R}'\text{O}$, en donde R' es al menos uno de Mg, Ca, Sr y Ba, (iv) 0,5-20% en peso de B_2O_3 , (v) 1-15% en peso de SnO , y (vi) 1-10% en peso de al menos uno de Cu_2O y CuO .

- 25 En el método mencionado anteriormente, y otros descritos en la presente memoria, la presión parcial del oxígeno en la masa fundida de las fritas colorantes según la invención es inferior a 10^{-9} atmósferas. En el método mencionado anteriormente, y otros descritos en la presente memoria, la presión parcial del oxígeno en la masa de vidrio incoloro fundido (que se está coloreando) tiene una presión parcial de oxígeno en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-1} atmósferas, y preferiblemente entre 10^{-3} y 10^{-2} atmósferas.

- 30 Las fritas, pigmentos, esmaltes y otros sólidos de la invención están libres de plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo, cromo y sulfuros. En diversas realizaciones, las fritas, pigmentos, esmaltes y otros sólidos pueden estar (a) absolutamente desprovistos de tales metales, (b) libres de adiciones deliberadas de tales metales, y/o (c) contener solo cantidades traza, por ejemplo, inferiores a 1% en peso, inferiores a 0,5% en peso, inferiores a 0,1% en peso, inferiores a 0,01% en peso, y todos los valores intermedios.

- 35 Las características anteriores y otras de la invención se describen posteriormente más detalladamente y se indican particularmente en las reivindicaciones, exponiendo con detalle la siguiente descripción ciertas realizaciones ilustrativas de la invención, siendo éstas, sin embargo, indicativas de algunas de las diversas formas en que se pueden utilizar los principios de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de esmalte de la invención incluyen una parte de fritas de vidrio, que a su vez incluye una combinación de óxidos de silicio, al menos un óxido de metal alcalino, al menos un óxido de metal alcalinotérreo, óxido de cobre, óxido de hierro, óxido de estaño, y óxido de boro.

- 55 Alternativamente, otra realización de la invención implica composiciones de esmalte de la invención que incluyen una parte de fritas de vidrio, que a su vez incluye una combinación de óxidos de silicio, al menos un óxido de metal

5 alcalino, al menos un óxido de metal alcalinotérreo, y óxido de estaño. La fritada anterior puede aplicarse a un sustrato, cocerse y después revestirse con una mezcla de sulfato de cobre y sulfato sódico. La mezcla de sulfato puede calentarse y recocerse para efectuar el intercambio iónico de cobre con el sodio en la capa cocida anterior o en el sustrato (si es un vidrio o esmalte que contiene sodio). Alternativamente, se puede usar nitrato de cobre como suministro de iones de cobre, en cuyo caso el sodio adicional (como el suministrado por el nitrato sódico anterior) puede ser innecesario.

10 Los componentes de las composiciones, artículos y métodos de la invención se detallan a continuación. Los porcentajes de composición son en peso. Se prevén ciertas realizaciones de la invención en las que al menos algunos porcentajes, temperaturas, tiempos, e intervalos de otros valores están precedidos por el modificador “aproximadamente”. La expresión “que comprende” tiene por objeto proporcionar soporte para “que consiste en” y “que consiste esencialmente en”. Cuando las reivindicaciones de esta solicitud PCT no encuentran soporte explícito en esta memoria descriptiva, se pretende que tales reivindicaciones proporcionen su propia descripción como soporte para reivindicaciones o enseñanzas en una solicitud nacional presentada posteriormente. Todos los porcentajes de composición son en peso y se dan para una mezcla antes de la cocción. Los intervalos numéricos de 15 óxidos u otros ingredientes que están limitados por cero en el extremo inferior (por ejemplo, 0-10% en peso de SnO) tienen por objeto proporcionar soporte para el concepto “hasta [el límite superior]”, por ejemplo, “hasta 10% en peso de SnO” así como una mención positiva de que el ingrediente en cuestión está presente en una cantidad que no sobrepasa el límite superior. Un ejemplo de esto último es “comprende SnO, siempre que la cantidad no sobrepase 10% en peso”. Una mención tal como “8-25% en peso (Li₂O + Na₂O + K₂O)” significa que cualquiera o todos de Li₂O, Na₂O y/o K₂O pueden estar presentes en una cantidad de 8-25% en peso de la composición. 20

Se debe entender que todos los intervalos descritos en la presente memoria abarcan los valores inicial y final de intervalo y cualquiera y todos los sub-intervalos del mismo. Por ejemplo, se debe considerar que un intervalo establecido de “1 a 10” incluye cualquiera y todos los sub-intervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los sub-intervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más y que finalizan con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo 1,0 a 2,7, 3,3 a 8,9, 5,7 a 10, etc. Siguen los detalles de cada ingrediente. 25

Componente fritada (vidrio). Las principales composiciones de vidrio y esmalte de la presente invención la incluyen. En particular, la invención proporciona una composición de esmalte que comprende una parte de sólidos que comprende una parte de fritada, en donde la parte de fritada comprende, en porcentajes en peso, los intervalos de óxidos presentados en la Tabla 1. 30

Tabla 1. Intervalos de óxidos

Fórmula	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Oxido								
SiO ₂	50-75	50-70	55-68	55-75	55-70	60-75	62-72	65-70
(R ₂ O)	4-22	8-20	10-17	8-22	10-20			
Na ₂ O	0,3-18	3-15	5-12	9-20	10-18	8-20	12-18	14-18
K ₂ O	2-10	4-8	4-8	2-13	4-10	8-20	12-18	14-18
(R'O)	0-30							
CaO	0-15	4-12	5-10	2-10	4-9	5-15	7-13	8-12
MgO	0-15	2-12	3-8	1-5	1,5-4			
B ₂ O ₃	0,5-20	5-15	7-14	9-17	11-15			
Al ₂ O ₃	0-15	1,5-12	2-10	0,1-3	0,5-2,5			
SnO	1-15	2-12		1-15	2-13	1-15	3-12	5-10
Cu ₂ O	1-10	2-4	2,5-4	-	-	0,1-5	0,5-3	1-2,5
SO ₃				0,05-1				
Tipo	Rojo	Rojo	Rojo	Reductor	Reductor	Rojo	Rojo	Rojo

5 Cuando se aplican y cuecen sobre un sustrato adecuado tal como vidrio, esmalte o metal, las fritas de la invención imparten un color rojo al mismo. Para las fritas reductoras (que contienen estaño, pero no cobre), dicha fritita se aplica y se cuece sobre un sustrato seguido por aplicación y recocido de una composición de cobre que proporciona iones de cobre para intercambiar con sodio en la primera fritita cocida. Por ejemplo, se puede aplicar una combinación de sulfato de cobre y sulfato sódico a una fritita reductora previamente cocida. Se prevé que se pueden combinar intervalos de óxido de diferentes columnas; las realizaciones de la invención no están limitadas a los óxidos indicados en una columna.

10 Los constituyentes entre paréntesis (R₂O) y (R'O) son fórmulas genéricas que representan óxidos de metales alcalinos (Na₂O y K₂O; también Li₂O en algunas realizaciones) y óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, CaO, SrO, y BaO), respectivamente. Una realización puede estar limitada tanto por la cantidad de la fórmula genérica o la cantidad de la fórmula específica o ambas. "Opt" significa que en una realización más amplia, el óxido indicado es opcional, lo que significa que una reivindicación independiente que abarque los óxidos de una columna no necesita contener dicho óxido opcional.

15 La invención prevé dos procedimientos principales para formular y aplicar a un sustrato un pigmento que imparte un color rojo al mismo.

20 En un primer procedimiento, todos los óxidos se mezclan y funden conjuntamente a 900-1500°C para formar una masa fundida transparente que se enfría rápidamente a temperatura ambiente. Opcionalmente, en este primer procedimiento un agente reductor orgánico tal como azúcar, tartrato sódico potásico u otro(s) agente(s) orgánico(s) reductor(es) se puede(n) mezclar y fundir para formar la masa fundida transparente. Los azúcares reductores pueden contener un grupo acetal o un grupo hemiacetal. Ciertas cetosas, las que se tautomerizan a aldosas, son azúcares reductores. Los azúcares reductores incluyen dextrosa (glucosa), maltosa, sacarosa, y ciertos glucopiranosidos, por ejemplo. También es posible negro de humo como agente reductor. Se desarrolla un color rojo recociendo a 400-750°C. Una variación de esto es pasar el enfriamiento a la temperatura ambiente, y en su lugar enfriar desde las temperaturas de cocción directamente a temperaturas de recocido en el intervalo de 400-750°C, desarrollándose así el color rojo. En cualquier caso, se produce una fritita de color rojo que se puede usar como pigmento. Dichas realizaciones se encuentran en las columnas I-III y VI-VII de la Tabla 1.

30 En un segundo procedimiento, una fritita que contiene estaño (reductor) (como en las columnas IV y V de la Tabla 1) se funde, se sinteriza y se cuece para formar un vidrio reductor. Una pasta de sulfato de cobre/sulfato sódico se aplica al vidrio reductor y se calienta a 400-700°C. Los iones de cobre se difunden en la fritita reductora impartiendo de este modo un color rojo a la misma, formando una fritita roja que se puede usar como un pigmento. El exceso de sales se elimina con agua.

35 Después de cualquiera de los dos procedimientos mencionados anteriormente, la fritita de pigmento rojo así formada se puede triturar a cualquier tamaño de partícula deseado entre 0,1 a 100 micrómetros, preferiblemente 0,1-50 micrómetros, más preferiblemente 0,1-35 micrómetros, aún más preferiblemente 0,1-20 micrómetros, aún más preferiblemente 0,1-10 micrómetros, incluso más preferiblemente 0,1-5 micrómetros. En realizaciones alternativas, el tamaño D₉₀ es 35 micrómetros, preferiblemente 20 micrómetros, más preferiblemente 10 micrómetros y lo más preferiblemente 5 micrómetros. Si la fritita se usa como una fritita de alimentación, puede, pero no es necesario, molerla. Si no se muele, puede tener tamaños de partícula en el intervalo de milímetros.

40 El pigmento rojo, que en realidad es una fritita de vidrio, puede ser rojo o incoloro, puede llamarse fritita concentrada o fritita de alimentación, puede aplicarse directamente a un sustrato sin una fritita portadora, o se puede usar junto con otra fritita. Esta otra fritita puede ser no coloreada, para ajustar la intensidad del color así impartido. También la resistencia química y el coeficiente de expansión térmica podrían verse afectados por dicha fritita. También es posible cambiar la transparencia mediante el uso de una fritita opaca y cambiar el tono de color usando una fritita de color. La aplicación del pigmento a un sustrato se facilita mediante el uso de un medio, que incluye un aglutinante y un disolvente para dispersar y humedecer el pigmento, y garantizar un revestimiento homogéneo del sustrato con el pigmento antes de la cocción.

45 Si se desean colores distintos al rojo, o se desean pequeñas alteraciones en los colores rojos obtenidos por las frititas y pigmentos de la invención, se pueden añadir óxidos adicionales a cualquier realización de la invención, individualmente o en cualquier combinación, hasta el porcentaje en peso indicado: Cs₂O: 2%; Ag₂O: 5%; MgO: 5%; CeO₂: 5%; MnO: 10%; NiO: 5%; P₂O₅: 5%; V₂O₅: 10%; La₂O₃: 5%; Pr₂O₃: 5%; In₂O₃: 5%; Cr₂O₃: 5%; Sb₂O₃: 5%; CoO: 5%; Nb₂O₅: 4%; WO₃: 4%; y MoO₃: 4%. Generalmente, el Mn da un color marrón, el Ni y Cr dan colores verdes, y el Co da un color azul.

55 Como se puede ver anteriormente, la composición de las frititas de vidrio útiles en esta invención se puede adaptar a un amplio intervalo de composiciones de óxido. Los vidrios pueden formularse de acuerdo con las principales composiciones de vidrio y esmalte anteriores, junto con, opcionalmente uno o más óxidos secundarios o adicionales. Las composiciones de vidrio y esmalte de esta invención contienen normalmente cantidades bajas de metales tales como cromo, hierro, plomo, cadmio, bismuto, selenio, arsénico, tántalo, y sulfuros. Preferiblemente, las composiciones de vidrio de esta invención contienen menos de 5% en peso de cada uno de cromo, hierro, plomo, cadmio, bismuto, selenio, arsénico, tántalo, y sulfuros, y más preferiblemente menos de 1% en peso de cada uno.

- Aún más preferiblemente, menos de 0,5% en peso de cada uno está presente, e incluso más preferiblemente, menos de 0,1% en peso de cada uno está presente. Lo más preferiblemente, las composiciones de vidrio y esmalte de la presente invención están sustancialmente libres o desprovistas de los metales o sus óxidos mencionados anteriormente. Se reconoce que las restricciones del comercio limitan a veces la pureza de los constituyentes de metal u óxido usados en fundir una frita de vidrio. Por tanto, las realizaciones de la invención incluyen las composiciones de frita en las que cada uno o todos los metales no se añaden deliberadamente. Aún más preferiblemente, las composiciones de frita de vidrio de la presente invención y los esmaltes fabricados a partir de ellas están absolutamente desprovistos de cromo, hierro, plomo, cadmio, bismuto, selenio, arsénico, y tántalo, así como sulfuros en cualquier forma.
- 5 En general, las fritas de vidrio y esmaltes útiles en la presente invención tienen puntos de fusión en el intervalo de aproximadamente 1000°F a 1400°F (aproximadamente 540°C a aproximadamente 760°C), o cualquier temperatura intermedia tal como 1030°F (554,4°C), 1040°F (560°C), 1050°F (565,6°C), 1060°F (571,1°C), 1080°F (582,2°C), 1110°F (598,9°C), 1150°F (621,1°C), 1190°F (643,3°C), 1200°F (648,9°C), 1210°F (654,4°C), 1250°F (676,7°C), 1275°C (690,6°C), 1300°F (704,4°C), 1325°F (718,3°C), 1350°F (732,2°C), y 1375°C (746,1°C), y diversas fritas pueden cocerse efectivamente a esas temperaturas. Preferiblemente, las fritas de vidrio de la presente invención se pueden cocer a 1000-1250°F (537,8-676,7°C), más preferiblemente a 1020-1200°F (548,9-648,9°C), aún más preferiblemente a aproximadamente 1030-1150°F (554,4-621,1°C), y lo más preferiblemente a aproximadamente 1040-1100°F (560-593,3°C). El vidrio de recipiente no se cuece normalmente por encima de 1200°F (650°C).
- 10 Generalmente, las fritas de vidrio se forman de una manera conocida, por ejemplo mezclando los materiales de partida (óxidos, sales) y fundiendo conjuntamente a una temperatura de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1400°C (aproximadamente 1830 a aproximadamente 2550°F) durante aproximadamente 45 minutos a aproximadamente varias horas para formar un vidrio fundido que tiene la composición deseada. Después el vidrio fundido formado puede enfriarse súbitamente de una manera conocida (por ejemplo, enfriado con agua) para formar una frita. Después la frita se puede triturar usando técnicas de molienda convencionales hasta un tamaño de
- 15 partícula fino como se desee.
- 20 Se pueden usar fritas o fundentes estándar para diluir las fritas y pigmentos de la invención, por ejemplo fundentes transparentes vendidos bajo la marca registrada Samba®. Como Samba® 10-1600, 10-1650 y 10-1641, con puntos de ablandamiento de 640, 660 y 680°C, respectivamente. Se pueden usar también fritas Ferro del sistema NPR, esmaltes de vidrio sin plomo adecuados para vajilla, que incluyen NPR 820, que es un fundente sin color. Las fritas del sistema Samba® y NPR indicadas en la presente memoria están disponibles comercialmente en Ferro Corporation, Cleveland, Ohio, EE.UU.
- 25 Material cristalino. Los materiales cristalinos pueden incluirse, aunque no necesariamente, junto con las composiciones de frita de la presente invención para promover la cristalización (es decir, semillas de cristalización). Los materiales cristalinos útiles en esta invención incluyen silicatos de cinc, boratos de cinc, titanatos de cinc, circonatos de silicio, silicatos de aluminio, silicatos de calcio, y sus combinaciones. Los materiales cristalinos pueden incluir, sin limitación, Zn_2SiO_4 , $2ZnO \cdot 3TiO_2$, $ZnTiO_3$, $ZnO \cdot B_2O_3$, $3ZnO \cdot B_2O_3$, $5ZnO \cdot 2B_2O_3$, y Al_2SiO_5 . Las patentes de propiedad colectiva Rüdeler, EE.UU. 5.153.150 y Sakoske, EE.UU. 5.714.420 proporcionan información adicional sobre materiales cristalinos. Los materiales cristalinos preferidos incluyen silicatos de cinc tales como Zn_2SiO_4 y borosilicatos de cinc tales como $ZnO \cdot B_2O_3$. Los ejemplos específicos de materiales de siembra usados en la presente invención incluyen los números de producto 2077 (material de siembra de silicato de bismuto) y 2099 (material de siembra de silicato de cinc) fabricados por Ferro Glass and Color Corporation de Washington, Pennsylvania. Los esmaltes de la presente invención pueden incluir opcionalmente 0,1-15% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,5-10% en peso, y más preferiblemente 1-5% en peso de al menos un material cristalino.
- 30 Decoración y formación de vidrio. Un sustrato de vidrio se puede colorear o decorar aplicando cualquier composición de esmalte, descrita en la presente memoria, a al menos una parte de un sustrato, por ejemplo un sustrato de vidrio tal como una hoja de vidrio, vidrio de automóvil (es decir, parabrisas), vidrio arquitectónico, vajillas, panales de electrodomésticos, recipientes de bebidas, vasos y botellas. Se puede aplicar una composición de esmalte, pero no es necesario, en forma de una pasta como se describe en la presente memoria.
- 35 En particular, la invención implica un método para decorar un sustrato de vidrio que comprende: (a) aplicar al sustrato un revestimiento de una composición de esmalte que comprende una parte de sólidos, que comprende una parte de frita que comprende, antes de la cocción: antes de la cocción: (i) 60-75% en peso de SiO_2 , (ii) 8-25% en peso de ($Li_2O + Na_2O + K_2O$), (iii) 1-15% en peso de SnO , (iv) 5-15% en peso de CaO , (v) 2-10% en peso de MgO , (vi) 0,1 - 2% en peso de Fe_2O_3 , 0,1 - 2% en peso de Cu_2O y 0,1% en peso de SO_3 y (b) cocer el sustrato y revestir a una temperatura suficiente para hacer fluir la composición de esmalte y provocar que la composición de esmalte se adhiera al sustrato.
- 40 La composición de esmalte puede aplicarse a toda la superficie de un sustrato, o a solo una parte de la misma, por ejemplo la periferia, o una parte correspondiente a otro patrón decorativo deseado.
- 45
- 50
- 55

El método puede incluir una etapa de formación de vidrio por la cual el sustrato de vidrio se calienta a una temperatura elevada y se somete a una presión de formación para encorvar el sustrato de vidrio. En particular, la encorvadura del sustrato de vidrio puede implicar calentar, el sustrato de vidrio al que se ha aplicado, a una temperatura elevada de, por ejemplo, al menos aproximadamente 570°C, al menos aproximadamente 600°C, al menos aproximadamente 625°C, o al menos aproximadamente 650°C. Después del calentamiento, el vidrio se somete a una presión de formación, por ejemplo flexión por gravedad o encorvadura por presión en el intervalo de 0,1 a 5 psi, (0,6895 a 34,475 kPa), o 1-4 psi (6,895-27,58 kPa), o normalmente aproximadamente 2-3 psi (13,79-20,685 kPa), con una matriz de formación.

En los métodos de la presente memoria se pueden incluir una o más etapas alternativas de formación de vidrio para formar recipientes de bebidas, vasos, vajillas y otros artículos de vidrio.

Los párrafos siguientes se refieren a ingredientes que facilitan la manipulación y aplicación de los vidrios y pigmentos de la invención.

Vehículo orgánico. Cuando se aplica mediante procedimientos que lo requieren, tal como serigrafía, los ingredientes sólidos de la presente invención se pueden combinar con un vehículo orgánico, o medio, para formar una pasta. La pasta en general contiene 60-90% en peso de sólidos, preferiblemente 65-85%, más preferiblemente 70-80% en peso, como se ha descrito anteriormente y 10-40% de un vehículo orgánico, preferiblemente 15-35%, más preferiblemente 20-30%. La viscosidad de la pasta se ajusta de modo que pueda ser serografiada, pueda revestir con rodillo, ser pulverizada, o en su defecto ser aplicada de la manera deseada sobre el sustrato deseado. Las proporciones de la pasta pueden caer en los intervalos de aproximadamente 1,4:1 a 5:1, o aproximadamente 2:1 a 4,4:1.

Los vehículos orgánicos útiles incluyen Ferro Corporation 80 1022, que es un medio soluble en agua que presenta combustibilidad y despolimerización óptimas, adecuado para todas las aplicaciones decorativas de serigrafía directa sobre vidrio, esmalte, cerámica y porcelana. También es adecuado para imprimir decoraciones en relieve. Se recomienda que la viscosidad de trabajo para serigrafía sea 8,0-12,0 Pa*s (20°C, D = 200 1/s, sistema de cono-placa), mientras que para revestimiento con rodillo se recomienda una viscosidad de trabajo de 90 – 110 s. (23°C, Copa DIN 6 mm).

El vehículo orgánico comprende un aglutinante y un disolvente, que se seleccionan basándose en la aplicación prevista. Es esencial que el vehículo suspenda adecuadamente los materiales en partículas (es decir, fritas, pigmento, material cristalino) y se queme completamente al cocer. En particular, se pueden usar aglutinantes que incluyen metilcelulosa, etilcelulosa, e hidroxipropilcelulosa, y sus combinaciones. Los disolventes adecuados incluyen propilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol (Texanol™); alfa-terpineol; beta-terpineol; gamma-terpineol; alcohol tridecílico; éter etílico de dietilenglicol (Carbitol™), éter butílico de dietilenglicol (Butyl Carbitol™); aceites de pino, aceites vegetales, aceites minerales, fracciones de petróleo de bajo peso molecular, alcoholes tridecílicos, y resinas sintéticas o naturales y sus mezclas. Se pueden incluir también tensioactivos y/u otros modificadores de formación de película. El disolvente y aglutinante pueden estar presentes en una relación en peso de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 20:1.

En general, las pastas de esmalte son de naturaleza viscosa, dependiendo la viscosidad del método de aplicación a utilizar y el uso final. Para fines de serigrafía, son apropiadas viscosidades que varían de 10.000 a 80.000, preferiblemente 15.000 a 35.000 centipoises, y más preferiblemente 18.000 a 28.000 centipoises a 20°C, como se determina en un viscosímetro Brookfield, husillo #29 a 10 rpm.

Tensioactivo dispersante. Un tensioactivo dispersante ayuda a la humectación del pigmento, cuando se usa un pigmento inorgánico en partículas insoluble. Un tensioactivo dispersante contiene normalmente un copolímero de bloques con grupos afines al pigmento. Por ejemplo, tensioactivos vendidos con las marcas registradas Disperbyk® y Byk® por Byk Chemie de Wesel, Alemania, tales como Disperbyk 162 y 163, que son disoluciones de copolímeros de bloques de alto peso molecular con grupos afines al pigmento, y una mezcla de disolventes (xileno, acetato de butilo y acetato de metoxipropilo). Disperbyk 162 tiene estos disolventes en una relación 3/1/1, mientras que la relación en Disperbyk 163 es 4/2/5. Disperbyk 140 es una disolución de sal de alquilamonio de un polímero ácido en un disolvente de acetato de metoxipropilo.

Modificador reológico. Se usa un modificador reológico para ajustar la viscosidad de la composición del paquete de pigmento verde. Se puede usar una variedad de modificadores reológicos, que incluyen los vendidos con las marcas registradas Byk®, Disperplast®, y Viscobyk®, disponibles en Byk Chemie. Incluyen, por ejemplo, la serie BYK 400, tal como BYK 411 y BYK 420, (disoluciones de urea modificadas); la serie BYK W-900, (aditivos de humectación y dispersión de pigmentos); la serie Disperplast®, (aditivos de humectación y dispersión de pigmentos para plastisoles y organosoles); y la serie Viscobyk®, (depresores de la viscosidad para plastisoles y organosoles).

Fluidificante. Un fluidificante es un aditivo usado para controlar la viscosidad y reología de una composición de pigmento o pasta, que afecta a las propiedades de flujo de los sistemas líquidos de una manera controlada y predecible. Los modificadores de la reología se consideran generalmente de naturaleza pseudoplástica o tixotrópica. Los tensioactivos adecuados de la presente invención incluyen los vendidos comercialmente con las marcas

registradas Additol®, Multiflow®, y Modaflow® por UCB Surface Specialties de Smyrna, Georgia. Por ejemplo, Additol VXW 6388, Additol VXW 6360, Additol VXL 4930, Additol XL 425, Additol XW 395, Modaflow AQ 3000, Modaflow AQ 3025, Modaflow Resin, y Multiflow Resin.

5 Promotor de adherencia. Los polímeros promotores de adherencia se usan para mejorar la compatibilidad entre un polímero y una carga. Los promotores de adherencia adecuados incluyen los vendidos por GE Silicones de Wilton, Connecticut, con las marcas registradas Silquest®, CoatOSil®, NXT®, XL-Pearl™ y Silcat®. Los ejemplos incluyen los siguientes números de producto, vendidos con la marca registrada Silquest®: A1101, A1102, A1126, A1128, A1130, A1230, A1310, A162, A174, A178, A187, A2120. Por ejemplo, Silquest® A-187 es (3-glicidoxipropil)-
10 trimetoxisilano, que es un promotor de adherencia de epoxisilano. También son adecuados los silanos vendidos por Degussa AG de Düsseldorf, Alemania, con la marca registrada Dynasylan®.

Estabilizantes. Los estabilizantes frente a la luz o al UV se clasifican de acuerdo con su modo de acción: bloqueadores del UV – que actúan protegiendo al polímero de la luz ultravioleta; o estabilizantes de aminas impedidas frente a la luz (HALS) – que actúan eliminando los compuestos intermedios radicales formados en el proceso de fotooxidación. Las composiciones de la invención pueden comprender, cuando sea conveniente,
15 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso de un estabilizante frente a la luz, preferiblemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5%, y comprender además aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4% en peso de un bloqueador del UV, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 3%.

Se pueden usar estabilizantes frente a la luz y bloqueadores del UV vendidos con las marcas registradas Irgafos®, Irganox®, Irgastab®, Uvitex®, y Tinuvin® de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, que incluyen los números de
20 producto 292 HP, 384-2, 400, 405, 41 IL, 5050, 5055, 5060, 5011, todos usando la marca registrada Tinuvin. Los agentes bloqueadores del UV adecuados incluyen Norbloc® 7966 ((2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietilfenil)-2H-benzotriazol); Tinuvin 123 (bis-(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinil) éster); Tinuvin 99 (ésteres de alquilo(C₇-C₉) ramificado del ácido (3-(2H-benzotriazol-2-il) 5-(1,1-dimetil etil)-4-hidroxibencenopropanoico); Tinuvin 171 (2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metil-fenol). Los productos vendidos con la marca registrada Norbloc® están
25 disponibles en Janssen Pharmaceutica de Beerse, Bélgica.

Estabilizantes adecuados de aminas impedidas frente a la luz (HALS) están comercializados por Clariant Corporation, Charlotte, NC, con la marca registrada Hostavin®, que incluyen Hostavin 845, Hostavin N20, Hostavin N24, Hostavin N30, Hostavin N391, Hostavin PR31, Hostavin ARO8, y Hostavin PR25. Los HALS son estabilizantes extremadamente eficaces frente a la degradación de la mayoría de los polímeros inducida por la luz. No absorben la radiación UV, pero actúan para inhibir la degradación del polímero, extendiendo así su durabilidad. Se alcanzan niveles significativos de estabilización a concentraciones relativamente bajas. La alta eficacia y larga duración de los HALS se deben a un proceso cíclico en donde los HALS se regeneran en lugar de consumirse durante el proceso de estabilización. También protegen a los polímeros de la degradación térmica y se pueden usar como estabilizadores térmicos.

35 Los materiales de la invención son pigmentos rojos libres de cadmio que pueden prepararse por procesamiento convencional de vidrio y pigmentos. El pigmento se puede usar para decorar sustratos metálicos de cerámica de vidrio y como colorante en pinturas y procesamiento de termoplásticos. Los revestimientos y pigmentos de cobre pueden ser útiles como bloqueadores del UV.

40 **Ejemplos.** Las composiciones siguientes representan realizaciones ejemplares de la invención. Se presentan para explicar la invención con más detalle, y no limitan la invención.

Ejemplo 1. Tabla 2. Formulaciones de frita de estaño reductoras, en % en peso

Oxido	Frita F	Frita G
SiO ₂	70,36	65,75
CaO	8,53	7,96
Fe ₂ O ₃	0,48	0,45
MgO	3,68	3,43
SnO	6,59	12,72
Na ₂ O	10,23	9,56
SO ₃	0,15	0,14

Se pega como sigue una frita reductora junto con nitrato de cobre (133B). Se pesaron un gramo de frita G y 1 g de

ES 2 658 167 T3

5 Cu(NO₃)₂ en DPG sobre una hoja de vidrio automotriz. Los componentes se trituraron conjuntamente con una espátula. La pasta se extendió sobre la superficie del vidrio y el vidrio se secó sobre una placa calefactora. Después de secar, las hojas de vidrio se colocaron en un horno a 1120°F (604,4°C) y se calentaron durante cuatro minutos. Ningún color rojo fue evidente. Las hojas se trasladaron a otro horno y la temperatura se elevó a 1250°F (676,7°C). El polvo sobre las hojas comenzó a mostrar un mayor valor de rojo después de calentar durante unos minutos a 1250°F (676,7°C), por lo que las hojas se dejaron a esta temperatura durante 20 minutos. Las hojas se sacaron y se enfriaron. El polvo tenía un color de adobe que es azul/sucio y débil en comparación con los colores de cadmio, pero el rojo era identificable.

10 Cuando las muestras se examinaron bajo el microscopio, parecía que no todas las partículas de vidrio estaban coloreadas. Esto sugirió que un color más intenso podría ser posible. Se preparó la muestra siguiente: (133D) a partir de 0,5 g de 133B, 0,6 g de Cu(NO₃)₂ in DPG, y 0,24 g de H₃PO₄ al 85%.

15 Los ingredientes se trituraron conjuntamente sobre una hoja de vidrio con una espátula. Las hojas se colocaron en una placa calefactora y se secaron. El polvo se liberó de la superficie con una espátula. Las hojas se cocieron a 1250°F (676,7°C). Después de 10 minutos, el color de los dos polvos era bastante marrón, pero esta observación se realizó mientras los polvos todavía estaban calientes. Las dos hojas se dejaron en el horno y se cortó la electricidad. Las dos muestras se dejaron enfriar hasta la mañana. Al enfriarse, el valor rojo de ambas muestras aumentó. Estas dos muestras son de color más oscuro que sus muestras originales. De estas dos muestras, 133D es un color más saturado. Bajo examen microscópico, había algunas partículas incoloras en esta muestra, pero el 99% o más del material presentaba un color rojo.

20

Tabla 3. Formulaciones de frita ejemplares en % en peso.

Fórmula	Frita A	Frita B	Frita C	Frita D	Frita E	Frita F	Frita G	Frita H
Oxido								
SiO ₂	65,38	59,58	54,56	51,49	55,13	70,36	65,75	66,33
Na ₂ O	9,56	9,07	17,68	0,42	17,87	10,23	9,56	10,27
K ₂ O	5,83	7,88	2,16	4,41	2,19	-	-	9,05
CaO	9,31	8,49	3,76	8,99	3,80	8,52	7,96	9,46
MgO	-	-	3,25	-	3,28	3,68	3,43	-
B ₂ O ₃	0,85	0,78	13,64	16,32	13,78	-	-	0,88
Al ₂ O ₃	3,16		1,95	12,00	1,97	-	-	-
SnO	3,75	6,90	1,98	3,56	1,97	6,59	12,72	1,96
Cu ₂ O	2,97	7,32	1,03	2,81	-	-	-	2,05
SO ₃	-	-	-	-	-	0,15	0,14	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,48	-	-
Agente reductor*	sí	sí	sí	sí	sí			sí

* Un agente reductor tal como azúcar o tartrato sódico potásico se usa en el intervalo de 0,5-20% en peso.

- Ejemplo 2. Los ingredientes de la frita B se fundieron a 1400°C durante 1 hora. Después de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente, la frita se recoció a 550°C hasta que se logró un color rojo oscuro. La frita se molió ($D_{90} < 16$ micrómetros).
- 5 Ejemplo 3. Los ingredientes de la frita C se fundieron a 1100°C durante 1 hora. Después de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente, la frita se recoció a 550°C hasta que se logró un color rojo oscuro. La frita se molió ($D_{90} < 16$ micrómetros).
- Ejemplo 4. Los ingredientes de la frita D se fundieron a 1400°C durante 1 hora. Después de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente, la frita se recoció a 550°C hasta que se logró un color rojo oscuro. La frita se molió ($D_{90} < 50$ micrómetros).
- 10 Ejemplo 5. Los ingredientes de la frita E se fundieron a 1000°C durante 1 hora. Después de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente. La frita se molió ($D_{90} < 50$ micrómetros).
- Ejemplo 6. Fabricación de un pigmento rojo con un flujo reductor. Se mezclaron los ingredientes siguientes: 49,51 gramos del producto del Ejemplo 5, 12,62 gramos de CuSO_4 , y 37,87 gramos de Na_2SO_4 . La mezcla se recoció durante 135 minutos a 550°C, se lavó con agua caliente y se filtró. El pigmento rojo se molió a un $D_{90} < 16$ micrómetros.
- 15 Ejemplo 7. El Ejemplo 6 se mezcló con medio y se pulverizó sobre una placa de acero que se había coloreado antes con esmalte blanco. La placa de acero se secó y después se coció durante 10 min a 700°C. Se obtuvo un color rojo sangre de buey en la placa de acero.
- Ejemplo 8. La frita B se mezcló con una frita (Ferro NPR 820) a una relación en peso de 1:1 y se pegó con medio (Ferro 80 1022) a una relación en peso de 10:7 y se imprimió con serigrafía (malla 48) sobre vidrio. El vidrio se coció a 650°C durante 10 min, después de la cocción, las muestras de vidrio mostraron un color rojo.
- 20 Ejemplo 9. Los ingredientes de la frita H se fundieron a 1400°C y se enfriaron hasta temperatura ambiente enfriando con agua. La frita se calentó dos horas a 550°C y formó un vidrio de color rojo oscuro, útil como pigmento. El vidrio/pigmento se molió en un molino de bolas. El pigmento molido se mezcló con una frita, Ferro NPR 820 a una relación en peso de 1:1. Se mezcló con ello un medio de impresión serigráfica (Ferro 801022) a una relación en peso de 10:7 (frita:medio) para formar una pasta, que se imprimió sobre vidrio, y se coció 10 minutos a 640°C, siendo la velocidad de calentamiento 14K/minuto. Se obtuvo un vidrio rojo decorado.
- 25 Ejemplo 10. Los ingredientes de la frita A se fundieron a 1400°C durante 1 hora. Después de un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente, la frita se recoció a 550°C hasta que se logró un color rojo oscuro. La frita se molió a un $D_{90} < 16$ micrómetros.
- 30 Ejemplo 11. El producto del Ejemplo 10 se mezcló con fundente 10 1650 (Ferro) en una relación en peso de 1:2 y se pegó con medio 80 820 (Ferro) en una relación en peso de 1:1, se imprimió en porcelana y se coció durante 10 min a 820°C, siendo la velocidad de calentamiento 7K/minuto. Se obtuvo un color rojo sangre de buey en la porcelana.
- 35 Se les ocurrirán fácilmente ventajas y modificaciones adicionales a los expertos en la técnica. Por tanto, la invención en sus aspectos más amplios no está limitada a los detalles específicos y al ejemplo ilustrativo mostrado y descrito en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de esmalte que está libre de plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo, cromo y sulfuros, comprendiendo la composición una parte de sólidos que comprende una parte de fritas, en donde la parte de fritas comprende, antes de la cocción:
- 5 a. 50-75% en peso de SiO_2 ,
 b. 4-22% en peso de R_2O , en donde R es al menos uno de Na y K,
 c. 2-30% en peso de $\text{R}'\text{O}$, en donde R' es al menos uno de Mg, Ca, Sr y Ba,
 d. 0,5-20% en peso de B_2O_3 ,
 e. 1-15% en peso de SnO, y
- 10 1-10% en peso de al menos uno de Cu_2O y CuO.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la parte de fritas comprende además 0,1-5% en peso de Fe_2O_3 .
3. La composición de la reivindicación 1, en donde R_2O comprende 0,3-18% en peso de Na_2O y suficiente K_2O para llevar el $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ total a 4-22%.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde la parte de fritas comprende, antes de la cocción,
- 15 a. 50-70% en peso de SiO_2 ,
 b. 6-20% en peso de R_2O ,
 c. 3-12% en peso de CaO,
 d. 0-12% en peso de MgO,
 e. 5-15% en peso de B_2O_3 ,
- 20 f. 0,1-12% en peso de Al_2O_3 ,
 g. 2-12% en peso de SnO, y
 h. 2-5% en peso de al menos uno de Cu_2O y CuO.
5. La composición de la reivindicación 4, en donde R_2O comprende 3-15% en peso de Na_2O y suficiente K_2O para llevar el $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ total a 6-20%.
- 25 6. La composición de la reivindicación 1, en donde la parte de fritas comprende, antes de la cocción,
- a. 55-68% en peso de SiO_2 ,
 b. 10-17% en peso de R_2O ,
 c. 5-10% en peso de CaO,
 d. 3-8% en peso de MgO,
- 30 e. 7-14% en peso de B_2O_3 ,
 f. 4-10% en peso de Al_2O_3 ,
 g. 3-9% en peso de SnO, y
 h. 2,5-4% en peso de al menos uno de Cu_2O y CuO.
- 35 7. La composición de la reivindicación 6, en donde R_2O comprende 5-12 de Na_2O y suficiente K_2O para llevar el $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ total a 10-17% en peso.
8. Un sustrato que lleva un revestimiento cocido de la composición de la reivindicación 1, 4 ó 6.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición de esmalte tiene un tamaño de partícula D_{90} inferior a 20 micrómetros, preferiblemente inferior a 10 micrómetros, más preferiblemente inferior a 5 micrómetros.
10. Un método para decorar un sustrato de vidrio, sustrato cerámico o sustrato metálico que comprende:

- a. aplicar a un sustrato de vidrio, sustrato cerámico o sustrato metálico una composición de esmalte que está libre de plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo, cromo y sulfuros, comprendiendo la composición una parte de sólidos, en donde la parte de sólidos comprende una parte de frita, en donde la parte de frita comprende, antes de la cocción:
- 5 i. 50-75% en peso de SiO_2 ,
- ii. 4-22% en peso de R_2O , en donde R_2O es al menos uno de Na y K,
- iii. 2-30% en peso de $\text{R}'\text{O}$, en donde R' es al menos uno de Mg, Ca, Sr y Ba,
- iv. 0,5-20% en peso de B_2O_3 ,
- v. 0-15% en peso de Al_2O_3 ,
- 10 vi. 1-15% en peso de SnO , y
- vii. 0,1-10% en peso de al menos uno de Cu_2O y CuO , y
- b. cocer el sustrato y la composición de esmalte a una temperatura suficiente para hacer fluir la composición de esmalte para provocar que la composición de esmalte se adhiera al sustrato al menos parcialmente.
- 15 11. El método de la reivindicación 10, en donde el sustrato es un metal seleccionado del grupo que consiste en acero, aluminio y hierro.
12. El método de la reivindicación 10, en donde el sustrato es una cerámica seleccionada del grupo que consiste en porcelana, loza de barro cocido, gres, bone china, azulejo y cerámica de vidrio.
- 20 13. El método de la reivindicación 10, en donde la aplicación de la composición en (a) se realiza mediante un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en impresión directa, impresión indirecta, pulverización, impresión termoplástica, cepillado, revestimiento con rodillo, revestimiento por inmersión e impresión digital.
14. Un método de fabricación de vidrio rojo que comprende añadir una frita colorante a una masa de vidrio incoloro fundido en un canal de alimentación, formar objetos de vidrio a partir de la masa fundida de vidrio, después someter los objetos de vidrio a tratamiento térmico para que desarrollen un color rojo, en donde la frita colorante está libre de plomo, cadmio, bismuto, hierro, selenio, arsénico, tántalo, cromo y sulfuros, y en donde la frita colorante comprende:
- 25 a. 50-75% en peso de SiO_2 ,
- b. 4-22% en peso de R_2O , en donde R es al menos uno de Na y K,
- c. 2-30% en peso de $\text{R}'\text{O}$, en donde R' es al menos uno de Mg, Ca, Sr y Ba,
- d. 0,5-20% en peso de B_2O_3 ,
- e. 1-15% en peso de SnO , y
- 30 f. 1-10% en peso de al menos uno de Cu_2O y CuO .
15. El método de la reivindicación 14, en donde la presión parcial del oxígeno en la masa fundida de vidrio es inferior a 10^{-9} atmósferas.