



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 057**

51 Int. Cl.:
C03C 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06723610 .9**

96 Fecha de presentación : **16.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1966099**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **Composición, fritada, esmalte y componentes cerámicos y procedimiento para su preparación.**

30 Prioridad: **23.11.2005 ES 200502892**
16.01.2006 ES 200600136

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.03.2010

73 Titular/es: **Colorobbia España, S.A.**
Polígono Industrial Villafamés
Ctra. Comarcal 814, Km. 16,3
12192 Villafamés, Castellón, ES

72 Inventor/es: **Nebot Aparici, Antonio;**
Sereni, Sergio;
Carceller Martínez, José Vicente y
Degli Innocenti, Andrea

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 334 057 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

Composición, fritas, esmalte y componentes cerámicos y procedimiento para su preparación.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición y una fritas que comprenden una mezcla de óxidos, y a un esmalte y un componente cerámico que comprende dicho esmalte. Adicionalmente, la invención se refiere a procedimientos para la preparación de los mismos.

10 **Antecedentes de la invención**

Las fritas son productos cerámicos vítreos e insolubles en agua que se obtienen por fusión a alta temperatura (usualmente entre 1200 y 1500°C) de una composición inicial que comprende una materia prima que proporciona óxidos, y un enfriado brusco con agua o aire.

Las fritas se emplean además para la preparación de esmaltes cerámicos. Habitualmente, las fritas se molturan y se mezclan con otros materiales y aditivos para formar los esmaltes. Dichos esmaltes pueden ser suspendidos en agua (barbotina) con objeto de formar una mezcla adecuada para su depósito como capa fina sobre un soporte cerámico, el cual es después cocido a alta temperatura con el fin de vitrificar el esmalte, adherir dicho esmalte al soporte cerámico y conferir así al soporte cerámico las propiedades estéticas y técnicas deseadas.

En la industria cerámica se emplean ampliamente fritas opacas y esmaltes cerámicos. La opacidad en los componentes cerámicos se debe a la cristalización (o devitrificación) durante la cocción de parte de la fritas vítrea, la cual a su vez depende de la mezcla de óxidos que comprende la composición inicial. Esto es, la devitrificación tiene lugar dentro de la fritas y los cristales formados en el seno de la fase vítrea. Tras el enfriamiento, la mezcla se hace rígida y la fritas así obtenida presenta dos fases, una fase cristalina y una fase vítrea o amorfa.

La cerámica vítrea se aplica principalmente en tres campos: la aplicación de esmaltes sobre productos de vidrio conformado, la aplicación sobre componentes metálicos y las baldosas cerámicas. El grupo COLOROBIA ofrece una extensa gama de productos para cada uno de los tres campos de aplicación mencionados y tiene una gran trayectoria de investigación y desarrollo en la fabricación de productos vítreos (ver, por ejemplo los documentos de patente EP0981154 "*Fritas dopadas adecuadas para la fabricación de esmaltes cerámicos conductores*", WO0208135 "*Vidrios ceramizados, procesos para su preparación y uso*", ES2190356 "*Fritas cerámicas capaces de cristalizar mullita en ciclos térmicos de cocido industrial, su obtención y aplicaciones*").

La cristalización normalmente provoca un aumento en la opacidad de la capa de esmalte. En función del grado de opacidad obtenido, los esmaltes se pueden clasificar en esmaltes mates, esmaltes con poco brillo superficial y esmaltes opacos. Los esmaltes mates son aquellos que presentan un alto grado de cristalización y un tamaño de cristal grande (usualmente mayor de 3 - 5 micras), por ejemplo, aquellos descritos en la patente ES2125801 "*Esmalte cerámico perfeccionado, procedimiento para su producción y aplicaciones*", o en la patente ES2019561 "*Procedimiento de obtención de esmaltes opacos a partir de fritas opacificantes*".

Sin embargo, los esmaltes opacos, que son los que generalmente presentan un brillo aceptable, presentan un menor grado de cristalización y su tamaño de cristal es más pequeño. Es bien conocido que el grado de refracción de un rayo de luz incidente depende de la naturaleza del material. Como se menciona arriba, los esmaltes opacos comprenden dos fases diferentes: una fase vítrea y la fase cristalina formada durante la cocción. La diferencia entre los índices de difracción de las dos fases es la responsable de la opacidad.

En vista de lo anterior, la capacidad de los materiales vítreos para formar cristales dentro de su fase vítrea (devitrificación) ha sido ampliamente estudiada en el campo de la cerámica y otros campos.

Diferentes combinaciones de materias primas que proporcionan óxidos han sido utilizadas para obtener fritas dando lugar a la opacidad deseada. Primero se utilizaron óxidos de arsénico-antimonio o flúor, pero han sido descartados con el tiempo debido al grado de toxicidad de estos materiales y los largos procesos de producción requeridos. En los años 60, la industria cerámica inició el uso de ZrO₂, el cual en combinación con silicio, proporciona cristales muy estables de silicato de circonio y mejora la opacidad. Éstos han sido hasta la fecha los principales productos comercializados. Incluso recientemente, existen numerosas revisiones y estudios dedicados a la devitrificación de esmaltes basados en ZrO₂. Por ejemplo, Moreno A. y col. "*Estudio de la opacificación en vidriados cerámicos de circonio en la fabricación de baldosas de revestimiento por monococción*", ponencia presentada en el congreso Qualicer-94, Escardino A. y col. "*Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio*", ponencia presentada en el congreso Qualicer-96, Ort M.J. y col. "*Estudio de la devitrificación en una fritas de circonio por difracción de RX a alta temperatura*", ponencia presentada en el congreso Qualicer 98, Romero M, Rincon J.M. et al "*Crystallisation of zirconium-based glazes for ceramic tile coatings*", Journal of the european ceramic society vol 23-número 10, 1629-1635 septiembre 2003.

Sin embargo, el ZrO₂ presenta diversas desventajas como la presencia de trazas de elementos radioactivos debidos a las impurezas de la materia prima, así como el alto coste de las materias primas (zirconatos).

Otra línea de investigación ha sido dirigida a fritas que comprenden sistemas ZnO-Al₂O₃ con cristalizaciones de ghanita como fase cristalina principal. Ver por ejemplo, Escardino y col. “*Gahnite devitrification in ceramic frit: mechanism and process kinetics*”, journal american ceramic society 82(12) 2938-2944 2000. Sin embargo, no se encuentran productos comerciales debido al elevado coste implicado en su fabricación.

También, una gran cantidad de investigación ha sido dirigida a fritas diseñadas para largos ciclos de cocción que requieren ZnO a fin de obtener esmaltes con opacidad, brillo y blancura razonables. Por ejemplo, “*Effect of the combination of calcium and magnesium oxides on properties and opacification of titanium-coating glaze coatings*”, Uzbekskii Khimicheskii Zhurnal, Irkakhodzhaeva, A. P.; y col, 1986, 5, 19-21 describe una composición de fritas SiO₂ 62,2-69,4, Al₂O₃ 4,0-4,5, B₂O₃ 3,0-3,3, CaO 6,0, MgO 1,0-10,0, ZnO 1,2-1,3, K₂O 1,5-1,6, Na₂O 5,2-5,8, y TiO₂ 7,0 mol%. Al estar diseñada para largos ciclos de cocción, la fritas comprende gran cantidad de Na₂O. También se requieren ZnO y B₂O₃. La composición de la fritas necesaria para obtener el mismo esmalte normalmente cambia dependiendo de si se cuece siguiendo un ciclo largo o un ciclo corto.

Finalmente, otro tipo de esmaltes opacos está basado en TiO₂, los cuales pueden clasificarse en dos grupos diferenciados. El primer grupo se refiere a las fritas que comprenden TiO₂ que cristaliza en forma de anatasa. Dichos esmaltes se cuecen a bajas temperaturas (800-900°C) y generalmente se utilizan para esmaltar soportes metálicos. El segundo tipo de esmaltes basados en TiO₂ son aquellos en los que el TiO₂ sirve de agente nucleante de otras especies cristalinas dentro de la fase vítrea. Entre los vidrios-cerámicos más frecuentemente fabricados por este método se encuentran aquellos que comprenden elevadas cantidades de MgO, ZnO, BaO y/o SrO. Como se menciona arriba, los esmaltes que proporcionan un brillo aceptable son aquellos que presentan un grado de cristalización y un tamaño de cristales menores; el TiO₂ tiene el efecto de incrementar el número de cristales formados durante el ciclo cocción-enfriamiento y reduce la velocidad de crecimiento de cristales. Por ejemplo, ver Babieri L. “*Effect of titanium addition on the properties of complex aluminosilicate glasses and glass-ceramic*”, Materials research bulletin vol 32, número 6, 637-348, junio 1997. Entre dichas fritas basadas en TiO₂, han sido especialmente importantes en el campo de los semiconductores aquellas basadas en fritas plúmbicas de Bario o Estroncio.

Como se menciona anteriormente, todas las fritas descritas en la técnica requieren la presencia de diferentes componentes tales como ZnO, BaO y/o ZrO₂, para modificar la fundencia de la fritas. Estos componentes muestran diversas desventajas tales como unos altos costes y toxicidad de alguno de los componentes. ZnO, que ha sido usado como componente de fundido en la técnica, es caro, además, tiene un precio volátil y los componentes cerámicos que comprenden el mismo son fabricados con un importante riesgo asociado a sus costes reales. ZrO₂ puede contener trazas de elementos radiactivos. Además, ZnO es ecotóxico y BaO es tóxico, ambos probablemente se prohibirán en el futuro.

En vista de lo anterior existe una larga necesidad de proporcionar fritas que tengan una formulación más económica y que sean capaces de proporcionar esmaltes con propiedades de opacidad, brillo y blancura al menos equivalentes con respecto a los esmaltes conocidos en la técnica y que no requieran o que requieran cantidades muy bajas de ZnO, BaO y ZrO₂.

Resumen de la invención

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que en la fabricación de componentes cerámicos, una mezcla adecuada de óxidos, que no necesitan la presencia de ZnO, BaO y ZrO₂ en la composición para preparar las fritas (de ahora en adelante, “composición inicial de la invención” o “composición inicial”), hace posible la preparación de esmaltes que comprenden cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂, que muestran alta opacidad, brillo y blancura. Adicionalmente, también se ha encontrado que la mezcla adecuada de óxidos referida arriba debe contener, si contiene, únicamente cantidades muy bajas de B₂O₃, PbO, SrO y Li₂O. Los esmaltes de la invención caen dentro de los estándares de la técnica. Además, los productos cerámicos que comprenden los esmaltes de la invención pueden ser obtenidos mediante ciclos de cocción rápidos, que tienen una duración de menos de 60 minutos. Tal y como se describe arriba, el procedimiento implicado en la fabricación de componentes cerámicos comprende la transformación de una mezcla de materias primas que proporciona óxidos (composición inicial) en una fritas, la cual a su vez es un componente del esmalte que recubre un soporte cerámico, el cual, después de ser cocido, forma el elemento cerámico deseado. De acuerdo con la presente invención, el elemento cerámico obtenido tiene elevada opacidad, brillo y blancura debido a los cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂ presentes en el esmalte y, adicionalmente, los materiales utilizados son viables económicamente.

Por lo tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de materia prima (composición inicial de la invención) la cual, después de fundirse, proporciona una mezcla que comprende:

- entre un 2 y un 7% p/p de Na₂O+K₂O, en donde la cantidad de K₂O es al menos el doble que la cantidad de Na₂O medida en peso;
- entre un 10 y un 22% p/p de MgO+CaO;
- entre un 4 y un 12% p/p de Al₂O₃;
- entre un 50 y un 65% p/p de SiO₂; y
- entre un 4 y un 10% p/p de TiO₂.

ES 2 334 057 T3

caracterizada en que comprende

- menos de un 5% p/p de ZrO_2 ;
- 5 - menos de un 8% p/p de B_2O_3 ;
- menos de un 3% p/p de ZnO ;
- menos de un 2% p/p de BaO ;
- 10 - menos de un 2% p/p de PbO ;
- menos de un 2% p/p de SrO ; y
- 15 - menos de un 1% p/p de Li_2O .

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una frita, que comprende las siguientes etapas:

- 20 a) mezclar una composición inicial según la presente invención;
- b) fundir la mezcla resultante de la etapa a); y
- 25 c) enfriar rápidamente la frita resultante de la etapa b).

Según un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una frita que comprende

- 30 - entre un 2 y un 7% p/p de Na_2O+K_2O , en donde la cantidad de K_2O es al menos el doble que la cantidad de Na_2O medida en peso;
- entre un 10 y un 22% p/p de $MgO+CaO$;
- 35 - entre un 4 y un 12% p/p de Al_2O_3 ;
- entre un 50 y un 65% p/p de SiO_2 ; y
- 40 - entre un 4 y un 10% p/p de TiO_2 .

caracterizada en que comprende

- 45 - menos de un 5% p/p de ZrO_2 ;
- menos de un 8% p/p de B_2O_3 ;
- menos de un 3% p/p de ZnO ;
- 50 - menos de un 2% p/p de BaO ;
- menos de un 2% p/p de PbO ;
- menos de un 2% p/p de SrO ; y
- 55 - menos de un 1% p/p de Li_2O .

60 Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un esmalte que comprende al menos una frita como la descrita arriba.

Las fritas de la invención son también materiales de partida de pastas cerámicas, las cuales son las mezclas de materias primas de las que se obtienen las cerámicas porcelánicas y las vitrocerámicas. Por lo tanto, según un aspecto

- 65 - al menos una frita según la presente invención, y, opcionalmente, otras fritas; y

ES 2 334 057 T3

- al menos una sustancia inorgánica en base sílico-aluminosa con propiedades plásticas como, por ejemplo, caolín, arcillas, cuarzo, nefelina, etc.; y/o una o más sustancias que facilitan los procesos de laminación, extrusión o colado, como por ejemplo, la carboximetil celulosa, fosfatos, cloruro sódico, etc.

5

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar el esmalte arriba mencionado, que comprende las etapas de formar con la frita tal como se describe arriba, una suspensión, un polvo seco, un granulado, escamas vítreas o un empastado en agua o en cualquier otro vehículo adecuado.

10 Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un elemento cerámico obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

a) recubrir total o parcialmente un soporte cerámico con un esmalte según la presente invención;

15 b) cocer el soporte cerámico recubierto obtenido en la etapa anterior bajo las condiciones necesarias para formar un cristal mixto de CaO, TiO₂ y SiO₂.

20 Tal y como se menciona arriba, la mezcla correcta de óxidos en la frita proporciona el elemento cerámico con una opacidad, brillo y color incrementados o incluso elimina la necesidad de diferentes componentes como ZnO, BaO, ZrO₂ u otros componentes tóxicos o caros.

25 Por lo tanto, según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición inicial según la presente invención para fabricar un elemento cerámico, preferiblemente un elemento cerámico que es esencialmente blanco.

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición inicial según la presente invención para fabricar una frita.

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de dicha frita para fabricar un esmalte.

30

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de una composición inicial según la presente invención para fabricar una pasta cerámica.

35 Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de dicho esmalte para fabricar un elemento cerámico, siendo dicho esmalte esencialmente blanco según una realización de la invención.

40 Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la composición inicial de la invención para fabricar un elemento cerámico según la presente invención. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de un elemento cerámico que comprende las etapas de

a) mezclar una composición inicial según la presente invención;

b) fundir la mezcla resultante;

45

c) enfriar rápidamente la frita resultante;

d) formar con la frita obtenida en la etapa anterior una suspensión, un polvo seco, un granulado, escamas vítreas o un empastado en agua o en cualquier otro vehículo adecuado;

50

e) recubrir total o parcialmente un soporte cerámico con el esmalte obtenido en la etapa anterior o con un esmalte según la presente invención; y

55

f) cocer el soporte cerámico recubierto obtenido en la etapa anterior bajo las condiciones necesarias para formar cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂, preferiblemente cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂ de fórmula I



60

en donde "x", "y" y "z" están comprendidos entre 0,5 y 1,5, preferiblemente entre 0,8 y 1,2, más preferiblemente en donde x = y = z = 1.

65 En el procedimiento de fabricación de las fritas a partir de las composiciones iniciales, se dan procesos de deshidratación, descarboxilación, formación de fase vítrea y procesos análogos. Estos procesos se deben generalmente a la combustión de material carbonatado o a la pérdida de agua de formación de cristal. Por lo tanto, la proporción entre los diferentes óxidos de la composición inicial de la invención también se encuentra en el esmalte que forma parte del elemento cerámico.

ES 2 334 057 T3

En el contexto de la presente invención, se entiende por soporte cerámico un objeto hecho de pasta cerámica y desprovisto de esmalte. Adicionalmente, se entiende por materia prima cualquier producto que al fundir es capaz de proveer un óxido como, por ejemplo, carbonatos (sódico, potásico, magnésico o cálcico), silicatos (sódico, potásico, magnésico, cálcico o de aluminio), boratos (sódico, potásico, magnésico o cálcico), óxidos metálicos o mezclas de los mismos. Adicionalmente, se entiende por elemento cerámico un soporte cerámico cocido que había sido previamente recubierto con esmalte.

A lo largo del texto de la solicitud, las composiciones de las fritas se expresan en base a sus óxidos. Adicionalmente, “% p/p” hace referencia al porcentaje en peso de un determinado componente con respecto al peso total de la composición, fritada o esmalte (peso del componente A x100/ (peso total de todos los componentes)).

En el contexto de la presente invención, se entiende por “esencialmente blanco” un esmalte coloreado, que es parte o no de un componente cerámico, donde L está comprendido entre 80 y 99, a* está comprendido entre -1,5 y +1,5 y b* está comprendido entre -3 y +5. Los parámetros L, a* y b* son coordenadas cromáticas del sistema CIE, donde L es el parámetro de luminancia y a* y b* son las coordenadas de color.

En el contexto de la presente invención, se entiende por “cantidades traza” de un compuesto, cantidades de dicho compuesto por debajo de 0,5% p/p. Dichas cantidades traza tienen un pequeño o incluso no observable efecto en las propiedades de la mezcla resultante. Además, cuando dichos compuestos están presentes en cantidades traza, puede ser considerado por la persona experta que dichos compuestos no están presentes en absoluto en la composición.

En el contexto de la presente invención, se entiende por “impureza” un compuesto que está presente en la mezcla como resultado de la contaminación de los materiales de partida o de cualquiera de los productos intermedios. Normalmente, la cantidad de dichos compuestos es inferior a 0,5% p/p y tienen un pequeño o incluso no observable efecto en las propiedades de la mezcla resultante.

Descripción de la figura

La figura 1 representa el espectro de difracción de rayos-X de un soporte cerámico cocido y esmaltado. La medida se realizó a una velocidad de escaneo de 0,02 (2 Φ /s) con un ángulo inicial de 5° (2 Φ) y un ángulo final de 80° (2 Φ). La fase principal está formada por CaO-TiO₂-SiO₂, y de forma minoritaria por una fase de cuarzo.

Descripción detallada de la invención

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de materia prima (composición inicial de la invención) la cual, después de fundirse, proporciona una mezcla que comprende:

- entre un 2 y un 7% p/p de Na₂O+K₂O, en donde la cantidad de K₂O es al menos el doble que la cantidad de Na₂O medida en peso;
- entre un 10 y un 22% p/p de MgO+CaO;
- entre un 4 y un 12% p/p de Al₂O₃;
- entre un 50 y un 65% p/p de SiO₂; y
- entre un 4 y un 10% p/p de TiO₂.

caracterizada en que comprende

- menos de un 5% p/p de ZrO₂;
- menos de un 8% p/p de B₂O₃;
- menos de un 3% p/p de ZnO;
- menos de un 2% p/p de BaO;
- menos de un 2% p/p de PbO;
- menos de un 2% p/p de SrO; y
- menos de un 1% p/p de Li₂O.

ES 2 334 057 T3

De acuerdo con una realización preferida, la composición inicial, después de fundirse, proporciona una mezcla que comprende:

- 5 - entre un 3 y un 6% p/p de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, en donde la cantidad de K_2O es al menos el doble que la cantidad de Na_2O medida en peso;
- entre un 13 y un 21% p/p de $\text{MgO}+\text{CaO}$;
- 10 - entre un 5 y un 9% p/p de Al_2O_3 ;
- entre un 54 y un 62% p/p de SiO_2 ; y
- entre un 4 y un 7% p/p de TiO_2 ;

15 caracterizada en que comprende

- menos de un 5% p/p de ZrO_2 ;
- 20 - menos de un 8% p/p de B_2O_3 ;
- menos de un 3% p/p de ZnO ;
- menos de un 2% p/p de BaO ;
- 25 - menos de un 2% p/p de PbO ;
- menos de un 2% p/p de SrO ; y
- menos de un 1% p/p de Li_2O .

30 De acuerdo con una realización preferida, la composición inicial comprende

- menos de un 4% p/p de ZrO_2 ;
- 35 - menos de un 6% p/p de B_2O_3 ;
- menos de un 2% p/p de ZnO ;
- menos de un 1,5% p/p de BaO ;
- 40 - menos de un 1,5% p/p de PbO ;
- menos de un 1,5% p/p de SrO ; y
- 45 - menos de un 0,5% p/p de Li_2O .

De acuerdo con una realización preferida adicional, la composición inicial comprende:

- 50 - menos de un 3% p/p de ZrO_2 ;
- menos de un 5% p/p de B_2O_3 ;
- menos de un 2% p/p de ZnO ;
- 55 - menos de un 1% p/p de BaO ;
- menos de un 1% p/p de PbO ;
- menos de un 1% p/p de SrO ; y
- 60 - menos de un 0,5% p/p de Li_2O .

De acuerdo con una realización preferida adicional, la cantidad de ZnO es menos de un 2% p/p, la cantidad de SrO es menos de un 1% p/p, la cantidad de BaO es menos de un 1% p/p, la cantidad de ZrO_2 es menos de un 3% p/p y/o la cantidad de B_2O_3 es menos de un 1%.

De acuerdo con una realización preferida adicional, la cantidad de K_2O en la composición inicial es al menos el triple que la cantidad de Na_2O medida en peso.

ES 2 334 057 T3

De acuerdo con una realización preferida adicional, la cantidad de CaO en la composición inicial es al menos el doble que la cantidad de MgO medida en peso, preferiblemente al menos el triple.

De acuerdo con una realización preferida adicional, ZnO, BaO y/o ZrO₂ están presentes en la composición inicial como una impureza, están presentes en cantidades traza o están en un 0% p/p.

Las composiciones iniciales de la invención arriba descritas finalmente darán lugar al elemento cerámico con propiedades de opacidad, brillo y color al menos igual (o incluso incrementadas) a aquellos descritos en el estado de la técnica. Dichas composiciones no necesitan la presencia de los componentes ZnO, BaO y ZrO₂, y contienen, si lo hacen, únicamente cantidades muy bajas de B₂O₃ (menos de un 8% p/p), PbO (menos de un 2% p/p), SrO (menos de un 2% p/p) y Li₂O (menos de un 1% p/p). Para fabricar dicho elemento cerámico, la composición inicial debe ser primero transformada en una frita. Tal y como se menciona arriba, la frita obtenida tiene una composición similar a la de la composición inicial.

Por lo tanto, un aspecto adicional de la presente invención es una frita que comprende

- entre un 2 y un 7% p/p de Na₂O+K₂O, en donde la cantidad de K₂O es al menos el doble que la cantidad de Na₂O medida en peso;
- entre un 10 y un 22% p/p de MgO+CaO;
- entre un 4 y un 12% p/p de Al₂O₃;
- entre un 50 y un 65% p/p de SiO₂; y
- entre un 4 y un 10% p/p de TiO₂.

caracterizada en que comprende

- menos de un 5% p/p de ZrO₂;
- menos de un 8% p/p de B₂O₃;
- menos de un 3% p/p de ZnO;
- menos de un 2% p/p de BaO;
- menos de un 2% p/p de PbO;
- menos de un 2% p/p de SrO; y
- menos de un 1% p/p de Li₂O.

De acuerdo con una realización preferida, la frita comprende

- entre un 3 y un 6% p/p de Na₂O+K₂O, en donde la cantidad de K₂O es al menos el doble que la cantidad de Na₂O medida en peso;
- entre un 13 y un 21% p/p de MgO+CaO;
- entre un 5 y un 9% p/p de Al₂O₃;
- entre un 54 y un 62% p/p de SiO₂; y
- entre un 4 y un 7% p/p de TiO₂;

caracterizada en que comprende

- menos de un 5% p/p de ZrO₂;
- menos de un 8% p/p de B₂O₃;
- menos de un 3% p/p de ZnO;
- menos de un 2% p/p de BaO;
- menos de un 2% p/p de PbO;

ES 2 334 057 T3

- menos de un 2% p/p de SrO; y
- menos de un 1% p/p de Li₂O.

5 De acuerdo con una realización preferida, la frita comprende

- menos de un 4% p/p de ZrO₂;
- menos de un 6% p/p de B₂O₃;
- 10 - menos de un 2% p/p de ZnO;
- menos de un 1,5% p/p de BaO;
- 15 - menos de un 1,5% p/p de PbO;
- menos de un 1,5% p/p de SrO; y
- menos de un 0,5% p/p de Li₂O.

20 De acuerdo con otra realización, la frita comprende

- menos de un 3% p/p de ZrO₂;
- 25 - menos de un 5% p/p de B₂O₃;
- menos de un 2% p/p de ZnO;
- menos de un 1% p/p de BaO;
- 30 - menos de un 1% p/p de PbO;
- menos de un 1% p/p de SrO; y
- 35 - menos de un 0,5% p/p de Li₂O.

40 De acuerdo con una realización preferida adicional, la cantidad de ZnO es menos de un 2% p/p, la cantidad de SrO es menos de un 1% p/p, la cantidad de BaO es menos de un 1% p/p, la cantidad de ZrO₂ es menos de un 3% p/p y/o la cantidad de B₂O₃ es menos de un 1%.

45 De acuerdo con una realización preferida adicional, la cantidad de K₂O en la frita es al menos el triple que la cantidad de Na₂O medida en peso.

De acuerdo con una realización preferida adicional, la cantidad de CaO en la frita es al menos el doble que la cantidad de MgO medida en peso, preferiblemente al menos el triple.

50 Por lo tanto, la presente invención proporciona una frita que reduce significativamente la cantidad de o incluso elimina completamente los óxidos ZnO, BaO y ZrO₂, y contiene, si lo hace, únicamente cantidades muy bajas de B₂O₃ (menos de un 8% p/p), PbO (menos de un 2% p/p), SrO (menos de un 2% p/p) y Li₂O (menos de un 1% p/p), proporcionando al mismo tiempo esmaltes que tienen propiedades comparables a aquellos conocidos en la técnica. Como resultado, se obtiene un producto cerámico más económico con propiedades comparables a las de aquellos conocidos en la técnica.

55 Los inventores han descubierto que existe un número de óxidos que pueden estar presentes en cantidades pequeñas en la composición inicial sin modificar las propiedades estéticas y fisicoquímicas del producto final. Así, ZnO, BaO y ZrO₂, al igual que B₂O₃, PbO, SrO y Li₂O pueden ser añadidos en cantidades pequeñas sin modificar significativamente las propiedades de la composición cerámica, haciendo sólo al producto cerámico final más caro. Según una realización preferida, ZnO, BaO y ZrO₂ están presentes en la frita como una impureza, están presentes en cantidades traza o están en un 0% p/p.

60 La frita obtenida puede ser además utilizada para fabricar el esmalte que recubre un soporte cerámico con el fin de formar el elemento cerámico de acuerdo con la presente invención. Por lo tanto, es importante que la formulación de la composición inicial proporcione un esmalte con las propiedades que mejor se adapten al soporte cerámico. Aspectos clave que deberían ser considerados son:

- El balance entre los óxidos fundentes y los refractarios para mejor adaptarse a las condiciones de fabricación de cada caso específico. En la cocción del elemento cerámico los procedimientos que implican un único ciclo de cocción requieren ajustes en la formulación de la composición inicial con respecto a pro-

ES 2 334 057 T3

cedimientos que implican dos o más ciclos de cocción. Adicionalmente, la temperatura de cocción puede requerir ajustes en la formulación de la composición inicial.

- El balance entre óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O) y el SiO_2 con el fin de controlar el coeficiente de expansión y dilatación. También hay que prestar especial atención a la cantidad de MgO y TiO_2 . Cantidades bajas de MgO y TiO_2 en la composición inicial favorecen la formación de la fase cristalina dióxido, la cual aumenta significativamente el coeficiente de expansión.
- El balance entre CaO y Al_2O_3 tiene una marcada influencia en el brillo del esmalte fabricado con la frita.
- Si B_2O_3 está presente en la frita, las altas concentraciones disminuyen los intervalos de trabajo de la composición inicial y deben ser, por lo tanto, evitados.

Un aspecto adicional de la presente invención también se refiere a un procedimiento para fabricar la frita, que comprende las siguientes etapas:

- a) mezclar una composición inicial según la presente invención;
- b) fundir la mezcla resultante de la etapa a); y
- c) enfriar rápidamente la frita resultante de la etapa b).

De acuerdo con una realización preferida, la mezcla en la etapa b) se funde a una temperatura comprendida entre 800°C y 1800°C , entre 10 y 200 minutos, preferiblemente, entre 1200°C y 1800°C . De acuerdo con una realización adicional, la mezcla en la etapa c) se enfría rápidamente sobre agua o aire o según cualquier otro procedimiento habitual en la técnica. P. Escribano y col. describe en las páginas 25-29 de *Esmaltes y Pigmentos I*, Ed. Faenza Editrice diferentes procedimientos para preparar fritas.

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una pasta cerámica que comprende

- al menos una frita según la presente invención, y, opcionalmente, otras fritas; y
- al menos una sustancia inorgánica en base sílico-aluminosa con propiedades plásticas como, por ejemplo, caolín, arcillas, cuarzo, nefelina, etc.; y/o una o más sustancias que facilitan los procesos de laminación, extrusión o colado, como por ejemplo, la carboximetil celulosa, fosfatos, cloruro sódico, etc.

R. Galindo describe en *Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*, Ed. Faenza Editrice detalles sobre la preparación de pastas cerámicas.

Un aspecto adicional de la presente invención es un esmalte que comprende al menos una frita según la presente invención. De acuerdo con una realización preferida, el esmalte puede además comprender al menos una arcilla, al menos un aditivo y/o al menos un modificador cerámico. Formulaciones típicas de esmalte comprenden

- entre un 60 y un 95% p/p de al menos una frita según la presente invención;
- entre un 5 y un 30% p/p de caolín, arcillas o mezclas de ambas;
- entre un 0 y un 35% p/p de modificadores cerámicos;
- entre un 0 y un 1% p/p de aditivos.

Modificadores cerámicos típicos son conocidos para el experto en la materia. Algunos ejemplos son cuarzo, alúmina, wollastonita, feldespato, nefelina, silicato de circonio, anatasa, carbonato cálcico (piedra caliza), dolomita. Los modificadores cerámicos normalmente se añaden para controlar la reología del esmalte, para estabilizar la opacidad del esmalte y para regular la fundencia y el brillo del esmalte. Por ejemplo, modificadores cerámicos que estabilizan la opacidad del esmalte y regulan la fundencia y el brillo del esmalte son, por ejemplo, el silicato de circonio micronizado, la wollastonita y el cuarzo. Dichos aditivos pueden estar presentes en la formulación del esmalte en cantidades de entre 0 y 5% p/p para cada modificador, preferiblemente entre 0,5 y 2% para cada modificador.

También, aditivos que modifican las propiedades reológicas del esmalte son conocidos en la técnica, por ejemplo, la carboximetil celulosa, fosfatos, cloruro sódico, conservantes, etc. Más detalles pueden ser encontrados en el capítulo 3 de R. Galindo *Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*, Ed. Faenza Editrice.

Según una realización preferida, el esmalte puede estar en forma de un polvo seco, un granulado, escamas vidriosas o un empastado o una suspensión en agua (barbotina) o en cualquier otro vehículo adecuado.

Según una realización preferida, el esmalte es esencialmente blanco tras cocción.

ES 2 334 057 T3

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar el esmalte según la presente invención, que comprende la etapa de formar con la frita de acuerdo a la presente invención, una suspensión, un polvo seco, un granulado, escamas vítreas o un empastado en agua o en cualquier otro vehículo adecuado.

5 De acuerdo con una realización preferida, el procedimiento puede además comprender la adición de uno o más de los compuestos seleccionados entre aditivos, caolín, arcillas o modificadores cerámicos.

Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un elemento cerámico obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de

10

a) recubrir total o parcialmente un soporte cerámico con un esmalte según la presente invención;

b) cocer el soporte cerámico recubierto obtenido en la etapa anterior bajo las condiciones necesarias para la formación de un cristal mixto de CaO, TiO₂ y SiO₂.

15

Condiciones típicas de cocción (etapa b)) implican temperaturas comprendidas entre 800°C y 1400°C, entre 25 y 125 minutos; preferiblemente temperaturas comprendidas entre 1000 y 1250°C, entre 25 y 60 minutos.

20 De acuerdo con una realización preferida, los cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂ presentan la siguiente fórmula I



25 en donde "x", "y" y "z" están comprendidos entre 0,5 y 1,5, preferiblemente entre 0,8 y 1,2, más preferiblemente en donde x = y = z = 1. De acuerdo con la presente invención, los cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂ son los responsables de la mayor opacidad de los elementos cerámicos.

30 De acuerdo con una realización preferida, el esmalte que recubre el elemento cerámico es esencialmente blanco tras cocción.

35 Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de una composición inicial según la presente invención para fabricar un elemento cerámico que comprende un soporte cerámico y un esmalte, el cual, después de calentar y enfriar, comprende cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂, preferiblemente cristales de CaO, TiO₂ y SiO₂ de fórmula I



40 en donde "x", "y" y "z" están comprendidos entre 0,5 y 1,5, preferiblemente entre 0,8 y 1,2, más preferiblemente en donde x = y = z = 1.

Según un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de un elemento cerámico que comprende las etapas de

45

a) mezclar una composición según la presente invención;

b) fundir la mezcla resultante;

50

c) enfriar rápidamente la frita resultante;

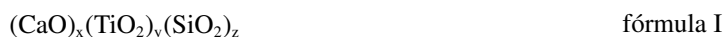
d) formar con la frita obtenida en la etapa anterior una suspensión, un polvo seco, un granulado, escamas vítreas o un empastado en agua o en cualquier otro vehículo adecuado;

55

e) recubrir total o parcialmente un soporte cerámico con el esmalte obtenido en la etapa anterior o con un esmalte como el arriba descrito; y

60

f) cocer el soporte cerámico recubierto obtenido en la etapa anterior bajo las condiciones necesarias para formar unos cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂, preferiblemente cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂ de fórmula I



65 en donde "x", "y" y "z" están comprendidos entre 0,5 y 1,5, preferiblemente entre 0,8 y 1,2, más preferiblemente en donde x = y = z = 1.

ES 2 334 057 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Una composición la cual, después de ser fundida a 1500°C durante 1 hora, proporcionó una frita que comprendía la siguiente composición

10

ÓXIDO	% p/p
Na ₂ O+K ₂ O	6
MgO+CaO	19
B ₂ O ₃	4
Al ₂ O ₃	8
SiO ₂	56,5
TiO ₂	6,5

15

20

TOTAL: 100

25 en donde la relación Na₂O:K₂O (%p/p) y la relación MgO:CaO (%p/p) fue en ambos casos menor de 0.5, fue sometida a un enfriamiento súbito bajo agua y a una primera trituration. La frita fue triturada y mezclada con caolín para obtener la siguiente mezcla

30

PRODUCTO	% p/p
Frita	90
caolín	10

35

40

La trituration se realizó utilizando molinos discontinuos recubiertos de Alubit 90[®] (alúmina sinterizada) siendo el medio de trituration del mismo material. La trituration se realizó en condiciones acuosas (32% agua), y los materiales reológicos habituales: 0,2% sodio de carboximetil celulosa, 0,15% sodio tripolifosfato, 0,05% NaCl y 0,02% conservante bactericida BT-745 se añadieron para obtener una barbotina.

45

Para la aplicación superficial del esmalte en forma de barbotina sobre el soporte cerámico, el cual había sido previamente recubierto (engobado), se utilizó el método de cortina. El recubrimiento obtenido mediante este método tenía entre 0,05 y 0,20 g/cm². El elemento cerámico fue calentado a 1145°C durante 42 minutos. El color del esmalte resultante recubriendo los elementos cerámicos fue determinado utilizando un colorímetro MINOLTA CR-2000 con los siguientes resultados medios:

50

COLORIMETRÍA ELEMENTO CERÁMICO			
PRODUCTO	L	A*	b*
GRES PASTA ROJA	94,3	-0,11	0,69

55

en donde los parámetros L, a* y b* son las coordenadas cromáticas del sistema CIE.

60

Rangos colorimétricos típicos para los esmaltes conocidos en la técnica son aquellos donde L está comprendido entre 88 y 97, a* está comprendido entre -1 y +1 y b* está comprendido entre -2 y +4. Por lo tanto, los resultados mostrados en la tabla anterior muestran que el producto obtenido en el ejemplo fue equivalente a los esmaltes convencionales con respecto a opacidad y color. La persona experta es consciente del hecho de que algunas variaciones (entre 1 y 6 puntos) en estos valores pueden ocurrir debido a diferencias en los colorímetros.

65

Además, el producto obtenido mejora la opacidad del esmalte con respecto a los productos convencionales.

Un parámetro esencial del esmalte cerámico es su coeficiente de expansión. El valor obtenido en este caso fue de $64 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, el cual es perfectamente aceptable. También ha sido analizada la resistencia química siguiendo el estándar UNE-67-122. No se detectó degradación por medio ácido o básico.

ES 2 334 057 T3

Ejemplo 2

Una composición la cual, después de ser calentada a 1500°C durante 1 hora, proporcionó una frita que comprendía la siguiente composición

ÓXIDO	% p/p
Na ₂ O+K ₂ O	6
MgO+CaO	19
B ₂ O ₃	4
Al ₂ O ₃	8
SiO ₂	56,5
TiO ₂	6,5
TOTAL:	100

en donde la relación Na₂O:K₂O (%p/p) y la relación MgO:CaO (%p/p) fue en ambos casos menor de 0,5, fue sometida a un enfriamiento súbito bajo agua y a una primera trituration. La frita fue triturada y mezclada con caolín y silicato de zirconio para formar la siguiente mezcla:

PRODUCTO	% p/p
Frita	92
Caolín	7
Silicato de Zirconio M5	1

La trituration se realizó utilizando molinos discontinuos recubiertos de Alubit 90[®] (alúmina sinterizada) siendo el medio de trituration del mismo material. La trituration se realizó en condiciones acuosas (32% agua), y los materiales reológicos habituales: 0,2% sodio de carboximetil celulosa, 0,15% sodio tripolifosfato, 0,05% NaCl y 0,02% conservante bactericida BT-745 se añadieron para obtener una barbotina.

Para la aplicación superficial del esmalte en forma de barbotina sobre el soporte cerámico, el cual había sido previamente recubierto (engobado), se utilizó el método de cortina. El recubrimiento obtenido mediante este método tenía entre 0,05 y 0,20 g/cm². El elemento cerámico fue cocido a 1120°C durante 40 minutos. El color del esmalte resultante recubriendo los elementos cerámicos fue determinado utilizando un colorímetro MINOLTA CR-2000 con los siguientes resultados medios:

COLORIMETRÍA ELEMENTO CERÁMICO			
PRODUCTO	L	A*	b*
GRES PASTA ROJA	93,1	-0,56	0,75

en donde los parámetros L, a* y b* son las coordenadas cromáticas del sistema CIE.

De acuerdo con los valores de b* del producto obtenido en el ejemplo, el producto fue equivalente a los esmaltes convencionales con respecto a opacidad y color.

Un parámetro esencial del esmalte cerámico es su coeficiente de expansión. El valor obtenido en el presente caso fue de $62 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, el cual cae dentro de los rangos estándar. También, se analizó la resistencia química siguiendo el estándar UNE-67-122. No se detectó degradación por medio ácido o básico.

ES 2 334 057 T3

Ejemplo 3

Una composición la cual, después de ser calentada a 1500°C durante 1 hora, proporcionó una frita que comprendía la siguiente composición

ÓXIDO	% p/p
Na ₂ O+K ₂ O	4
MgO+CaO	18
Al ₂ O ₃	7
SiO ₂	64
TiO ₂	7
TOTAL: 100	

en donde la relación Na₂O:K₂O (%p/p) y la relación MgO:CaO (%p/p) fue en ambos casos menor de 0,5, fue sometida a un enfriamiento súbito bajo agua y a una primera trituración. La frita fue triturada y mezclada con caolín y silicato de zirconio para formar la siguiente mezcla:

PRODUCTO	% p/p
Frita	92
Caolin	7
Silicato de Zirconio M5	1

La trituración se realizó utilizando molinos discontinuos recubiertos de Alubit 90[®] (alúmina sinterizada) siendo el medio de trituración del mismo material. La trituración se realizó en condiciones acuosas (32% agua), y los materiales reológicos habituales: 0,2% sodio de carboximetil celulosa, 0,15% sodio tripolifosfato, 0,05% NaCl y 0,02% conservante bactericida BT-745 se añadieron para obtener una barbotina.

Para la aplicación superficial del esmalte en forma de barbotina sobre el soporte cerámico, el cual había sido previamente recubierto (engobado), se utilizó el método de cortina. El recubrimiento obtenido mediante este método tenía entre 0,05 y 0,20 g/cm². El elemento cerámico fue cocido a 1180-1200°C durante 55 minutos. El color del esmalte resultante recubriendo los elementos cerámicos fue determinado utilizando un colorímetro MINOLTA CR-2000 con los siguientes resultados medios:

COLORIMETRÍA ELEMENTO CERÁMICO			
PRODUCTO	L	A*	b*
GRES PASTA ROJA	94,47	-0,58	1,00

en donde los parámetros L, a* y b* son las coordenadas cromáticas del sistema CIE.

De acuerdo con los valores de b* del producto obtenido en el ejemplo, el producto fue equivalente a los esmaltes convencionales con respecto a opacidad y color.

Un parámetro esencial del esmalte cerámico es su coeficiente de expansión. El valor obtenido en el presente caso fue de $62 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, el cual cae dentro de los rangos estándar. También, se analizó la resistencia química siguiendo el estándar UNE-67-122. No se detectó degradación por medio ácido o básico.

ES 2 334 057 T3

Ejemplo 4

Tras ser fundidas a 1500°C durante 1 hora, rápidamente enfriadas a continuación bajo agua y sometidas a una primera trituration se prepararon diferentes fritas que tenían diferentes proporciones de óxidos (Tabla 1):

TABLA 1

	F-6	F-21	F-36	F-41	F-42
Na ₂ O+K ₂ O	6	5	5	5	5
MgO+CaO	17	18	19	17	16
BaO	--			1,5	3
ZnO	3	1,5	1	1,5	1,5
B ₂ O ₃	4	5,5	6	5	5
Al ₂ O ₃	7	7	7	6	6,5
SiO ₂	58	58	57	59	58
TiO ₂	5	5	5	5	5

en donde la relación Na₂O:K₂O (%p/p) y la relación MgO:CaO (%p/p) fue en ambos casos menor de 0,5. La frita fue triturada y mezclada con caolín y silicato de zirconio para formar la siguiente mezcla:

PRODUCTO	% p/p
Frita	93
Caolin	7

La trituration se realizó utilizando molinos discontinuos recubiertos de Alubit 90[®] (alúmina sinterizada) siendo el medio de trituration del mismo material. La trituration se realizó en condiciones acuosas (32% agua), y los materiales reológicos habituales: 0,2% sodio de carboximetil celulosa, 0,15% sodio tripolifosfato, 0,05% NaCl y 0,02% conservante bactericida BT-745 se añadieron para obtener una barbotina.

Para la aplicación superficial del esmalte en forma de barbotina sobre el soporte cerámico, el cual había sido previamente recubierto (engobado), se utilizó el método de cortina. El recubrimiento obtenido mediante este método tenía entre 0,05 y 0,20 g/cm². El elemento cerámico fue cocido a 1120°C durante 40 minutos. El color del esmalte resultante recubriendo los elementos cerámicos fue determinado utilizando un colorímetro MINOLTA CR-2000 con los siguientes resultados medios (Tabla 2):

TABLA 2

	F-6	F-21	F-36	F-41	F-42
L	94,2	93,66	93,7	93,9	93,75
a*	-0,56	-0,54	-0,53	-0,53	-0,54
b*	0,75	0,6	0,69	0,7	0,72

en donde los parámetros L, a* y b* son las coordenadas cromáticas del sistema CIE.

De acuerdo con los valores de b* de los productos obtenidos en el ejemplo, F-6, F-21, F-36, F-41 y F-42, fueron comparables a aquellos obtenidos en el ejemplo 2 y equivalentes a los esmaltes convencionales con respecto a opacidad y color.

Un parámetro esencial del esmalte cerámico es su coeficiente de expansión. El valor obtenido en el presente caso fue en todos los casos aproximadamente de $62 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, el cual cae dentro de los rangos estándar. También, se analizó la resistencia química siguiendo el estándar UNE-67-122. No se detectó degradación por medio ácido o básico.

ES 2 334 057 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición de materia prima la cual, después de fundirse, proporciona una mezcla que comprende:

- 5
- entre un 2 y un 7% p/p de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, en donde la cantidad de K_2O es al menos el doble que la cantidad de Na_2O medida en peso;
 - entre un 10 y un 22% p/p de $\text{MgO}+\text{CaO}$;
 - 10 - entre un 4 y un 12% p/p de Al_2O_3 ;
 - entre un 50 y un 65% p/p de SiO_2 ; y
 - 15 - entre un 4 y un 10% p/p de TiO_2 .

caracterizada en que comprende

- 20
- menos de un 5% p/p de ZrO_2 ;
 - menos de un 8% p/p de B_2O_3 ;
 - menos de un 3% p/p de ZnO ;
 - 25 - menos de un 2% p/p de BaO ;
 - menos de un 2% p/p de PbO ;
 - menos de un 2% p/p de SrO ; y
 - 30 - menos de un 1% p/p de Li_2O .

2. Frita que comprende

- 35
- entre un 2 y un 7% p/p de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, en donde la cantidad de K_2O es al menos el doble que la cantidad de Na_2O medida en peso;
 - entre un 10 y un 22% p/p de $\text{MgO}+\text{CaO}$;
 - 40 - entre un 4 y un 12% p/p de Al_2O_3 ;
 - entre un 50 y un 65% p/p de SiO_2 ; y
 - entre un 4 y un 10% p/p de TiO_2 .

45 **caracterizada** en que comprende

- 50
- menos de un 5% p/p de ZrO_2 ;
 - menos de un 8% p/p de B_2O_3 ;
 - menos de un 3% p/p de ZnO ;
 - menos de un 2% p/p de BaO ;
 - 55 - menos de un 2% p/p de PbO ;
 - menos de un 2% p/p de SrO ; y
 - 60 - menos de un 1% p/p de Li_2O .

3. Frita según la reivindicación 2, donde la cantidad de ZnO es menos de un 2% p/p, la cantidad de SrO es menos de un 1% p/p, la cantidad de BaO es menos de un 1% p/p, la cantidad de ZrO_2 es menos de un 3% p/p y/o la cantidad de B_2O_3 es menos de un 1%.

65 4. Frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-3, donde la cantidad de K_2O es al menos el triple que la cantidad de Na_2O medida en peso.

ES 2 334 057 T3

5. Frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-4, donde la cantidad de CaO es al menos el doble que la cantidad de MgO medida en peso, preferiblemente al menos el triple.

6. Frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-5, donde ZnO, BaO y/o ZrO₂ están presentes como una impureza, están presentes en cantidades traza o están en un 0% p/p.

7. Procedimiento para fabricar una frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-6, que comprende las siguientes etapas:

10 a) mezclar una composición según la reivindicación 1;

b) fundir la mezcla resultante de la etapa a); y

15 c) enfriar rápidamente la frita resultante de la etapa b).

8. Esmalte que comprende al menos una frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-6.

9. Esmalte según la reivindicación 8, que comprende

20 - entre un 60 y un 95% p/p de al menos una frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-6;

- entre un 5 y un 30% p/p de caolín, arcillas o mezclas de ambas;

25 - entre un 0 y un 35% p/p de modificadores cerámicos;

- entre un 0 y un 1% p/p de aditivos.

10. Esmalte según cualquiera de las reivindicaciones 8-9, que tras cocción es esencialmente blanco.

30 11. Pasta cerámica, que comprende

- al menos una frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-6, y, opcionalmente, otras fritas; y

35 - al menos una sustancia inorgánica en base sílico-aluminosa con propiedades plásticas y/o una o más sustancias que facilitan los procesos de laminación, extrusión o colado.

12. Procedimiento para fabricar un esmalte según cualquiera de las reivindicaciones 8-10, que comprende la etapa de formar con una frita según cualquiera de las reivindicaciones 2-6, una suspensión, un polvo seco, un granulado, escamas vítreas o un empastado en agua o en cualquier otro vehículo adecuado.

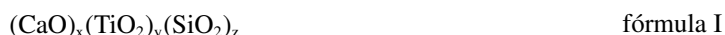
40 13. Elemento cerámico obtenido mediante un procedimiento que comprende las etapas de

45 a) recubrir total o parcialmente un soporte cerámico con un esmalte según cualquiera de las reivindicaciones 8-10;

b) cocer el soporte cerámico recubierto obtenido en la etapa anterior bajo las condiciones necesarias para la formación de un cristal mixto de CaO, TiO₂ y SiO₂.

50 14. Elemento cerámico según la reivindicación 13, en donde durante la etapa b) el soporte cerámico recubierto se calienta a una temperatura comprendida entre 800°C y 1400°C, entre 15 y 125 minutos; preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1250°C, entre 25 y 60 minutos.

55 15. Elemento cerámico según cualquiera de las reivindicaciones 13-14, en donde los cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂ presentan la fórmula I



60 en donde "x", "y" y "z" están comprendidos entre 0,5 y 1,5, preferiblemente entre 0,8 y 1,2, más preferiblemente en donde x = y = z = 1.

16. Elemento cerámico según cualquiera de las reivindicaciones 13-15, en donde el esmalte es esencialmente blanco.

65 17. Procedimiento para la fabricación de un elemento cerámico que comprende las etapas de

a) fabricar una frita según el procedimiento de la reivindicación 7;

ES 2 334 057 T3

- b) formar con la frita obtenida en la etapa anterior una suspensión, un polvo seco, un granulado, escamas vítreas o un empastado en agua o en cualquier otro vehículo adecuado;
- 5 c) recubrir total o parcialmente un soporte cerámico con el esmalte obtenido en la etapa anterior o con un esmalte según cualquiera de las reivindicaciones 8-10; y
- f) cocer el elemento cerámico obtenido en la etapa anterior para formar cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂, preferiblemente cristales mixtos de CaO, TiO₂ y SiO₂ de fórmula I



en donde "x", "y" y "z" están comprendidos entre 0,5 y 1,5, preferiblemente entre 0,8 y 1,2, más preferiblemente en donde $x = y = z = 1$.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

