



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0802190-2 B1



(22) Data do Depósito: 26/05/2008

(45) Data de Concessão: 06/03/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE ESMALTE METÁLICO E RESPECTIVO USO

(51) Int.Cl.: C03C 1/04; C03C 8/14; C09C 1/00; C04B 41/86.

(30) Prioridade Unionista: 29/05/2007 EP 07010594.5.

(73) Titular(es): SOCIEDAD ANONIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA.

(72) Inventor(es): SILVIA REVERTER IBANEZ; ELENA NAVARRO SORIANO; JOAQUIN JAVIER PÉREZ APARICIO; MIGUEL ÁNGEL CABALERO LÓPEZ.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO PARA VITRIFICAÇÃO METALICA. Do tipo usada na indústria cerâmica para a fabricação de pisos cerâmicos, coberturas cerâmicas, cerâmica estrutural, cerâmica sanitária e de porcelana com acabamento de efeitos metálicos, compreendendo um ou mais pigmentos cerâmicos, cuja composição compreende pelo menos P205 em uma quantidade que varia entre 40 e 70% em peso, Fe~ 2~O~ 3~ em uma quantidade que varia entre 10 e 50% em peso e Li~ 2~O em uma quantidade que varia entre 0 e 30% em peso, contendo opcionalmente outros óxidos, assim como também contendo uma preparação especial de frita de baixa dilatação para melhorar as propriedades das vitrificações cerâmicas metalizadas; sendo que, ainda, compreende também um procedimento específico de síntese para obter o referido pigmento metálico calcinado, finalizando meios para utri perfeito acabamento metálico, podendo ser aplicada aos produtos obtidos a partir desses pigmentos e fritas como as vitrificações cerâmicas metalizadas, glissagens vitrificadas, granulados cerâmicos e tintas cerâmicas.

COMPOSIÇÃO DE ESMALTE METÁLICO

E RESPECTIVO USO”

RELATÓRIO DESCRITIVO

[001] O presente documento de patente se refere, como indica seu título, a uma composição para vitrificação metálica do tipo usado na indústria cerâmica para a fabricação de pisos cerâmicos, coberturas cerâmicas, cerâmica estrutural, cerâmica sanitária e de porcelana com acabamento de efeitos metálicos, caracterizado pelo fato de compreender um ou mais pigmentos cerâmicos, cuja composição compreende pelo menos P_2O_5 em uma quantidade variando entre 40 e 70% em peso, Fe_2O_3 em uma quantidade variando entre 10 e 50% em peso e Li_2O em uma quantidade variando entre 0 e 30% em peso, contendo opcionalmente outros óxidos, assim como também contendo uma preparação especial de frita - composição cerâmica especial fundida num forno dedicado e resfriada e moída - de baixa dilatação para melhorar as propriedades das vitrificações cerâmicas metalizadas, como também caracterizadas por um procedimento específico de síntese para obter o referido pigmento metálico calcinado.

[002] A presente invenção vem dentro do conjunto dos materiais usados na indústria cerâmica, em particular dos pigmentos calcinados, fritas e vitrificações com efeitos metálicos, projetados para aplicação no setor de cerâmica industrial, tanto para ladrilhos cerâmicos como para cerâmica estrutural e sanitária, com o propósito de obter efeitos metálicos.

[003] O uso de vitrificações e de decorações com efeitos metálicos dentro do setor cerâmico é uma técnica tradicional, altamente valorizada para os efeitos estéticos que podem ser obtidos e que, por sua vez implicam na criação de produtos com alto valor agregado.

[004] Industrialmente, são comumente conhecidos e usados diversos procedimentos para a obtenção de efeitos metálicos, entre os

quais podem ser realçadas as vitrificações de chumbo com a adição de metais pesados que são caracterizadas pelo fato de na maioria dessas preparações serem usadas fritas contendo altos níveis de chumbo, óxidos de metais pesados como níquel, manganês ou cobre (como detalhado, por exemplo, na Patente GB-369534) mas que apresentam o sério revés de alta contaminação e toxicidade produzida por esses metais pesados, que resulta em seu limitado uso na maioria dos países devido aos problemas de toxicidade.

[005] Outro procedimento conhecido são as preparações de metais nobres (ouro, prata, platina) juntamente com substâncias orgânicas, que são reivindicadas nas Patentes US-3313632, EP-3294104 e US-6077570, entre outras), que permitem a obtenção de superfícies metálicas brilhantes, apesar de sua obtenção envolver uma série de reveses, principalmente devido ao alto custo dos materiais, o que induz um grande aumento no custo do produto final, como também de sérios problemas de contaminação.

[006] Têm sido buscadas soluções alternativas. Por exemplo, também foram feitas tentativas industriais para o uso de composições de matérias-primas para a obtenção de preparações com fosfatos e com óxido de ferro, como descritas, por exemplo, no artigo "Reflective iridescent/aventurine surface glass-ceramics obtained from mica and mineral wastes" por Jesús María Rincón e Maximina Romero, publicado na GLASS-CERAMIC MATERIALS em 1997, e refletido na Patente ES 2161193, mas esse tipo de procedimento apresenta um número significativo de problemas e desvantagens, entre os quais a grande dificuldade da aplicação desses produtos aos substratos cerâmicos, devido às propriedades reológicas das matérias-primas exigidas para a preparação que, por sua vez, geram problemas de tixotropia, com alterações de viscosidade com o tempo e problemas de limpeza e de contaminação de outros produtos cerâmicos devido ao uso de matérias primas altamente pigmentadas, como o óxido de ferro. Deve também ser dada atenção aos problemas e desvantagens provocados pelo

aparecimento de vários defeitos de aplicação devido às condições em que esses tipos de vitrificação são preparadas: bolhas ou projeções retidas na vitrificação pelo uso de matérias-primas como o óxido de ferro e a necessidade do uso de fluxos muito agressivos ao preparar as vitrificações para baixas temperaturas, que podem envolver o uso de produtos que se tornam tóxicos durante a queima, como os fluoretos, devido à emissão de ácido fluorídrico.

[007] Também devem ser ressaltados outros problemas apresentados pela falta de estabilidade de temperatura, algo que pode proporcionar o surgimento de composições que encontram dificuldades de reação nos ciclos de cerâmicas de queima rápida, assim como aos sérios problemas de encaixe no suporte da cerâmica devido ao alto coeficiente de dilatação térmica dessas vitrificações, muito mais altos que o dos corpos cerâmicos normalmente usados, algo que provoca trincas e lascas na peça de cerâmica queimada.

[008] Foi feito um substancial aperfeiçoamento nesses tipos de vitrificações metalizadas por meio dos pigmentos metálicos com base nas composições de P_2O_5 , Fe_2O_3 e demais óxidos complementares em diferentes proporções que, quando usados nas vitrificações cerâmicas, proporcionam o surgimento de efeitos metalizados com excelentes propriedades em termos de limpeza, de aplicação e de falta de defeitos, como reivindicado, por exemplo, na Patente ES 200401851. Esses tipos de composições solucionam a maior parte dos problemas supramencionados, mas ainda apresentam consideráveis problemas devido aos tipos de vitrificações fosforosas obtidas. Um desses problemas é a baixa resistência química da vitrificação final, que pode ser feita pelo ataque de produtos comuns de limpeza, ácidos e bases relativamente fortes. Esse problema restringe de maneira considerável o uso em produtos de pisos cerâmicos devido às exigências especiais de resistência química. Um outro grande problema é o coeficiente de dilatação térmica excessivamente alto obtido. Devido à natureza especial das vitrificações fosforosas, esse coeficiente é extremamente alto e muito maior que o dos

corpos cerâmicos que são normalmente usados, o que significa que o acoplamento com o suporte cerâmico, uma vez tendo a peça sido queimada, é muito delicado. Ocorrem geralmente trincas, que são particularmente problemáticas em coberturas cerâmicas que usam corpos porosos de queima simples e corpos porosos de dupla queima rápida. Nesses casos, as trincas em conjunto com a porosidade do corpo permitem o fluxo de sais solúveis pela peça, provocando problemas de manchamento quando as peças são colocadas.

[009] Para solucionar os problemas existentes relativos às vitrificações metálicas por meio de uma melhor resistência química e de melhor coeficiente de dilatação térmica, em linha com as dos corpos cerâmicos normalmente usados, dando uma solução aos novos problemas encontrados, foi projetada a composição para vitrificação metálica do invento, que compreende um ou mais pigmentos cerâmicos, cujas composições incluem pelo menos P_2O_5 em uma quantidade que varia entre 40 e 70% em peso, Fe_2O_3 em uma quantidade que varia entre 10 e 50% em peso e Li_2O em uma quantidade que varia entre 0 e 30% em peso, contendo opcionalmente outros óxidos, e uma preparação especial de frita de baixa dilatação para melhorar as propriedades das vitrificações cerâmicas metalizadas.

[0010] A invenção também é caracterizada por um procedimento específico de síntese para obter o referido pigmento metálico calcinado, que compreende uma sequência de fases que inicia com uma primeira fase de dosagem das matérias-primas que fornecem os óxidos que formam a composição base dos óxidos do pigmento cerâmico, seguida pela fase de mistura da composição base de óxidos até ser obtida uma mistura homogênea, continuando com uma fase de calcinação da referida mistura homogênea e terminando com uma fase opcional de micronização.

[0011] A composição para vitrificação metálica ora apresentada proporciona múltiplas vantagens com relação aos procedimentos e produtos atualmente disponíveis, a mais importante sendo que os

pigmentos metálicos calcinados têm cores muito claras, e em alguns casos sendo até brancas que, em conjunto com suas estruturas e granulometrias os tornam produtos de fácil manuseio, já que podem ser limpos facilmente e não são tóxicos.

[0012] Uma outra importante vantagem é que as vitrificações obtidas usando esses pigmentos adquirem condições reológicas muito favoráveis que são aperfeiçoadas pelo uso da frita especial, para aplicação ou vitrificação usando técnicas comuns de vitrificação cerâmica, que as tornam mais fáceis de usar e melhora a qualidade e a estabilidade do produto obtido.

[0013] Uma outra vantagem da presente invenção é que o pigmento cerâmico metálico, juntamente com a frita especial, permite maior estabilidade em termos de variáveis de produção, já que a faixa de condições de moagem é muito mais ampla, e as margens das condições de queima são muito menos sensíveis.

[0014] Também deve ser ressaltado que, contrariamente às vitrificações de óxidos não calcinados, as novas vitrificações que usam um ou mais pigmentos metálicos e/ou uma ou mais fritas especiais continuam tendo as vantagens do processo de vitrificação das vitrificações com pigmentos metálicos sintéticos.

[0015] Finalmente, é importante ter atenção à vantagem óbvia representada pelas vitrificações metálicas preparadas a partir de fritas especiais, juntamente com os pigmentos metálicos que contêm lítio, que proporcionam vitrificações com propriedades específicas que as tornam de particular interesse (sendo o mais notável o coeficiente de dilatação muito menor), sendo muito adequadas para uso nos suportes cerâmicos normalmente usados. Este é um requisito fundamental ao usá-las em coberturas cerâmicas baseadas em corpos porosos, já que permite a obtenção de produtos cerâmicos com excelentes propriedades de acabamento metálico e de resistência, por melhorarem o acoplamento entre a vitrificação e o suporte, o que significa excelente resistência ao choque térmico e ao trincamento.

[0016] Finalmente, existe também a óbvia vantagem fornecida pela especial resistência química, que melhora a qualidade das peças cerâmicas obtidas e de suas resistências aos produtos químicos de uso diário, aos ácidos e bases, que é fundamental no caso das cerâmicas usadas para pisos.

[0017] Para melhor compreender o objetivo da presente invenção, foi representada no desenho anexo uma configuração prática preferida da composição para vitrificação metálica. O referido desenho da Figura 1 mostra um diagrama de blocos do procedimento específico da síntese, de maneira a obter o pigmento cerâmico calcinado (B) a partir das matérias primas (A).

[0018] A figura 2 mostra um exemplo esquemático da instalação do procedimento específico de síntese para obter o pigmento metálico calcinado.

[0019] A composição para vitrificação metálica do invento compreende essencialmente, como pode ser visto no desenho anexo, um ou mais pigmentos cerâmicos cuja composição inclui pelo menos P_2O_5 em uma quantidade que varia entre 40 e 70% em peso, Fe_2O_3 em uma quantidade que varia entre 10 e 50% em peso e Li_2O em uma quantidade que varia entre 0 e 30% em peso, contendo opcionalmente outros óxidos, e uma preparação especial de frita de baixa dilatação para melhorar as propriedades das vitrificações cerâmicas metalizadas.

[0020] A invenção também se refere a produtos obtidos a partir desses pigmentos e/ou de fritas especiais como das vitrificações cerâmicas metalizadas, glissagens vitrificadas, tintas e granulados cerâmicos, e para o uso do referido pigmento metálico calcinado e/ou da frita especial para a fabricação de produtos para a indústria cerâmica, particularmente em um processo de vitrificação que envolve a aplicação de vitrificações metálicas, que usa o pigmento metálico calcinado e/ou a frita especial no produto cerâmico.

[0021] A composição para vitrificação metálica do invento compreende um ou mais pigmentos cerâmicos, cujas composições

incluem pelo menos P_2O_5 , Fe_2O_3 e Li_2O . Como resultado, os óxidos P_2O_5 , Fe_2O_3 e Li_2O são essenciais para a composição do pigmento metálico, já que fazem parte de todos os pigmentos obtidos.

[0022] Essa composição base do pigmento cerâmico pode, opcionalmente, conter outros óxidos, sendo o uso de um ou de mais deles dependente das exigências do pigmento metálico calcinado a ser obtido, isto é, dos requisitos como fusibilidade, e do tom ou do brilho exigido, sendo a composição preferida a seguinte:

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

[0023] Onde os limites inferiores e superiores são as porcentagens mínima e máxima respectivamente no peso de cada componente.

[0024] De acordo com uma configuração preferida da invenção, a composição base dos óxidos no pigmento cerâmico compreende os seguintes óxidos em peso:

P_2O_5	40-70%
Fe_2O_3	10-50%

Li ₂ O	0-30%
Al ₂ O ₃	0-30%
SiO ₂	0-30%

[0025] De acordo com uma configuração particular especialmente preferida da invenção, a composição base dos óxidos no pigmento cerâmico compreende:

P ₂ O ₅	45-55%
Fe ₂ O ₃	30-45%
Li ₂ O	5-10%
SiO ₂	0-5%
Al ₂ O ₃	0-5%

[0026] A frita cerâmica especial caracterizada por seu baixo coeficiente de dilatação compreende silício, alumínio, lítio e magnésio nas proporções mostradas na tabela como óxidos essenciais.

SiO ₂	40-80%
Al ₂ O ₃	15-35%
Li ₂ O	2-20%
MgO	2-20%

[0027] A frita também pode conter outros elementos não substanciais como o boro, sódio, potássio, cálcio, estrôncio e bário. A tabela abaixo indica as porcentagens em peso de cada óxido na preparação da frita especial.

SiO ₂	40-80%
Al ₂ O ₃	15-35%
Li ₂ O	2-20%

MgO	2-20%
B ₂ O ₃	0-30%
Na ₂ O	0-10%
K ₂ O	0-10%
CaO	0-10%
SrO	0-10%
BaO	0-10%

[0028] As configurações preferidas supramencionadas são selecionadas por testes, com as vantagens procuradas sendo a redução das trincas e das lascas, assim como uma maior estabilidade química. Portanto, a presença de lítio na combinação base de pigmentos e de frita 10 minimiza os problemas de resistência aos ataques químicos, enquanto a presença de alumina e de magnésio na frita proporciona um baixo coeficiente de dilatação, reduzindo visivelmente os problemas de trincas e de lascas no produto final, sendo detectado um melhor comportamento nas configurações preferidas supramencionadas.

[0029] Uma outra característica da invenção é o procedimento de síntese do pigmento cerâmico (B) para a composição de vitrificação metálica, que compreende uma sequência de fases (1, 2, 3 e 4), como mostrada no diagrama de blocos da Figura 1, iniciando com uma primeira fase de dosagem (1) das matérias-primas (A), que provê os óxidos que compreendem uma composição base dos óxidos para o pigmento cerâmico, que é preferivelmente feita usando funis (6) contendo as matérias-primas (A) e um elemento de pesagem (7) para a dosagem, seguida por uma fase de mistura (2) da composição base dos óxidos até ser obtida uma mistura homogênea, feita por um misturador (8), continuando com uma fase de calcinação (3) da referida mistura homogênea, feita em um forno (9) e finalizando com uma fase opcional de micronização (4), feita de preferência em um moinho de martelos (10), seguida por um separador dinâmico ou triagem (11), sendo o pigmento cerâmico micronizado (B) obtido no final.

[0030] A Figura 2 mostra um diagrama, como exemplo, de uma planta (5) para a fabricação dos pigmentos cerâmicos metálicos calcinados, em que pode ser vista uma série de funis (6) contendo os óxidos que podem fazer parte das composições base dos óxidos, sendo suas dosagens feitas pelos referidos funis (6), de acordo com um elemento de pesagem (7), antes de serem feitas no misturador (8) onde são homogeneizadas.

[0031] A fase de calcinação (3) é feita de preferência em ciclos e sob condições controladas, em fornos (9) que podem ser do tipo de reator contínuo, já que o produto calcinado resultante não forma "bolos" sólidos. De maneira alternativa, a calcinação pode ser realizada em fornos descontínuos (ou kilns) em temperaturas entre 400 e 1200°C com ciclos de queima determinados pela temperatura máxima de queima, e que podem variar entre seis e 30 horas, produzindo um pigmento cerâmico metálico calcinado com uma coloração visivelmente mais clara que a da mistura das matérias-primas antes da calcinação. Para a calcinação em kilns, a mistura homogênea pode ser encapsulada em cadinhos refratários, que são empilhados dentro do forno ou dos kilns, sendo calcinada na temperatura adequada, entre 400 e 1200°C com ciclos de queima entre seis e 30 horas, sendo o ciclo determinado pela fusibilidade e pela reatividade da composição em óxidos da mistura de partida.

[0032] Os pigmentos metálicos calcinados cerâmicos podem ser micronizados ou de outra forma anteriormente às suas aplicações.

[0033] O pigmento cerâmico metálico calcinado obtido pode ser micronizado (4) por esmagamento ou por moagem, permitindo assim uma rápida dispersão em glissagens vitrificadas, granulados cerâmicos, ou tintas decorativas preparadas. Isto é feito por moagem a seco e a subsequente classificação por separação dinâmica ou de triagem. A fase de micronização (4) pode ser feita em um moinho de martelos (10), seguida pela classificação em um separador (11) por separação dinâmica ou de triagem e, finalmente, a embalagem em uma embaladora (12).

[0034] O pigmento cerâmico metálico calcinado assim obtido é

compatível com praticamente todas as vitrificações cerâmicas padrão disponíveis no mercado.

[0035] As composições base de óxidos podem ser preparadas a partir das matérias-primas providas pelos óxidos correspondentes e podem então ser misturadas ou moídas por procedimentos a seco, ambos juntos ou separadamente dependendo do tipo de matéria-prima usada (dependendo de sua granulometria e das propriedades físicas) com o propósito da obtenção de uma mistura homogênea de granulometria controlada.

[0036] Os pigmentos cerâmicos obtidos recebem cores geralmente claras uma vez calcinados (do branco puro até o bege ou verde claro) apesar de compreenderem proporções significativas de óxido de ferro na fórmula de partida, normalmente tornando-se mais claros que as misturas iniciais (vermelho intenso) e, em todos os casos, o trabalho com eles é bem mais fácil e mais limpo.

[0037] É um outro objetivo da presente invenção usar a composição para vitrificação metálica formada pelo pigmento metálico calcinado supramencionado e a frita especial na fabricação de produtos para a indústria cerâmica. Os pigmentos metálicos calcinados obtidos são adicionados à vitrificação ou às composições de vitrificação em proporções que podem variar entre 10 e 90%. A frita especial é adicionada à vitrificação em uma proporção que varia entre 10 e 90% em peso. Os vitrificados ou as vitrificações podem conter outros componentes como caulins e outras matérias-primas, que são adicionadas para proporcionar as condições corretas de aplicação e de acordo com os parâmetros como o nível necessário de fusibilidade, a espessura da camada de vitrificação a ser aplicada (vitrificação de tela [screen glazing], aplicação como uma tinta decorativa cerâmica etc.) ou uma aparência exigida.

[0038] A preparação vitrificada pode ser feita de várias maneiras, de preferência pela moagem com água no caso do uso de fritas ou matérias-primas com alta granulometria, ou pela simples dispersão em água na eventualidade de os componentes restantes da preparação serem

micronizados além do pigmento metálico calcinado, ou um vitrificado "neutro" já disponível sob a forma de glissagem. Em ambos os casos, o produto final é uma glissagem vitrificada cerâmica com boas propriedades reológicas.

[0039] Entre os usos pretendidos como objetivos adicionais da presente invenção está o uso de uma glissagem vitrificada, granulados cerâmicos conhecidos como pellets e corante cerâmico.

[0040] Um outro uso particularmente preferido é sua combinação em uma vitrificação cerâmica, estando presente o pigmento cerâmico metálico em uma proporção que varia entre 10 e 90% e a frita cerâmica especial em uma proporção que varia entre 10 e 90% em peso, sendo obtida uma vitrificação cerâmica metalizada que é aplicada em um produto cerâmico para a obtenção de um produto cerâmico vitrificado, estando também possivelmente compreendido um outro estágio de queima do produto cerâmico vitrificado.

[0041] A aplicação e/ou a vitrificação dos pigmentos calcinados em combinação com as fritas especiais podem ser feitas utilizando qualquer das técnicas comumente usadas em cerâmicas: vitrificação de screen, disco ou por spray ou impressão como uma tinta decorativa (impressão de silk-screen, rotogravura, impressão de almofada ou impressão flexográfica), ou pela nebulização da vitrificação e então fazendo a prensagem, sendo submetido o suporte cerâmico, uma vez vitrificado, à queima em fornos cerâmicos usando ciclos de queima com temperaturas máximas que podem variar entre 1.000 e 1.300°C, tanto para ciclos rápidos que duram entre 30 e 90 minutos como para os ciclos tradicionais de queima que duram entre quatro e 24 horas.

[0042] A presente invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos de configuração, que não se destinam a ser restritivos em seus escopos:

EXEMPLO 1: síntese de pigmentos.

[0043] Para a obtenção de um pigmento metálico calcinado, as

matérias-primas são misturadas a seco nas proporções corretas para proporcionarem a composição nos óxidos detalhados na tabela abaixo:

Óxido	%
P ₂ O ₅	51,23
Fe ₂ O ₃	37,00
Li ₂ O	6,40
Al ₂ O ₃	5,32

[0044] A mistura resultante é calcinada em cápsula refratária em uma temperatura de 550°C por um período máximo de temperatura de oito horas, sendo obtido um produto calcinado totalmente branco, apesar do teor de ferro na preparação. O pigmento obtido é micronizado por moagem seca até uma granulometria com um valor D99 de 45 micra medida com um granulômetro a laser.

EXEMPLO 2: Preparação de fritas especiais

[0045] Para obter uma frita especial, as matérias-primas são misturadas a seco nas proporções corretas para fornecer a composição nos óxidos detalhados na tabela abaixo:

Óxido	%
SiO ₂	69,1
Al ₂ O ₃	18,6
Li ₂ O	3,8
K ₂ O	1,7
MgO	5,9

[0046] A mistura resultante é fundida em um forno de fusão de fritas na temperatura de 1550°C por um período de 40 minutos em temperatura máxima, sendo obtida uma frita cerâmica transparente com coeficiente de dilatação linear de $20 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$.

EXEMPLO 3: Preparação de vitrificações e de peças metalizadas.

[0047] Com base na frita do Exemplo 2 e no pigmento cerâmico metálico do Exemplo 1, foi preparada uma vitrificação cerâmica com a composição detalhada na tabela abaixo:

Componente	Quantidade
Frita especial do exemplo 2	55 kg
Pigmento sintético do exemplo 1	35 kg
Caolim	10 kg
CMC	0,2 kg
TPF	0,2 kg
Água	35 l

[0048] Esta preparação foi moída em moinho de bolas até uma granulometria com 4% de resíduos acima de 45 micra, sendo aplicada em suportes de corpos porosos de queima simples em uma taxa de 0,5 kg/m², antes de ser queimada em um forno de rolo cerâmico com um ciclo poroso padrão de queima simples que dura 40 minutos e uma temperatura máxima de 1120°C, sendo obtidas peças cerâmicas com aparência metálica brilhante e suave.

[0049] As peças assim obtidas foram submetidas a um teste de resistência a trincas de acordo com o padrão europeu UNE 67 105 (EM 105), e comparadas com as peças metálicas obtidas sem o uso da frita especial. As peças contendo o pigmento e a frita especial, como a composição vitrificada, suportaram os três ciclos de trincas sem qualquer problema, enquanto as peças comparativas preparadas com a vitrificação metalizada padrão trincaram muito visivelmente, mesmo antes de serem submetidas aos ciclos de trincas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de Esmalte Metálico, compreendendo um ou mais pigmentos cerâmicos compostos a partir de óxidos, incluindo pelo menos P_2O_5 , Fe_2O_3 e Li_2O , **caracterizada** por que os teores de P_2O_5 estão entre 40 e 70% em peso, os de Fe_2O_3 entre 10 e 50% e os de Li_2O entre 0 e 30%, compreendendo ainda uma composição cerâmica, fundida num forno dedicado e resfriada e moída, com óxidos de silício, alumínio, lítio e magnésio em proporções em peso entre 40 e 80% de SiO_2 , 15 e 35% de Al_2O_3 , 2 e 20% de Li_2O e 2 e 20% de MgO .

2. Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por o pigmento cerâmico compreender proporções em peso entre 40 e 70% de P_2O_5 , 10 e 50% de Fe_2O_3 , até 30% de Li_2O , 0 e 30% de SiO_2 , 0 e 30% de Al_2O_3 , 0 e 30% de Na_2O , 0 e 30% de K_2O , 0 e 5% de Ag_2O , 0 e 30% MgO , 0 e 30% de CaO , 0 e 30 % de CuO , 0 e 20% de CeO_2 , 0 e 20% de ZrO_2 e 0 e 20% de SnO_2 .

3. Composição de Esmalte Metálico, de acordo com as Reivindicações 1-2, **caracterizada** por o pigmento cerâmico compreender proporções em peso entre 40 e 60% de P_2O_5 , 15 e 50% de Fe_2O_3 , até 10% de Li_2O , 0 e 15% de SiO_2 , 0 e 20% de Al_2O_3 .

4. Composição de Esmalte Metálico, de acordo com as Reivindicações 1-3, **caracterizada** por o pigmento cerâmico compreender proporções em peso entre 45 e 55% de P_2O_5 , 30-45% de Fe_2O_3 , 5 e 10% de Li_2O , 0 e 5% de SiO_2 e 0 e 5% de Al_2O_3 .

5. Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizada** por a composição cerâmica, fundida num forno dedicado e resfriada e moída, poder compreender opcionalmente os óxidos de boro, sódio, potássio, cálcio, estrôncio e bário, tendo a composição cerâmica uma composição final com proporções em peso de entre 40 e 80% de SiO_2 , 15 e 35% de Al_2O_3 , 2 e 20% de Li_2O , 2 e 20% de MgO , 0 e 30% de B_2O_3 , 0 e 10% de Na_2O , 0 e 10% de K_2O , 0 e 10% de CaO , 0 e 10% de SrO e 0 e 10% de BaO .

6. Composição de Esmalte Metálico, de acordo com as Reivindicações 1-5, **caracterizada** por a composição cerâmica, fundida num forno dedicado e resfriada e moída, ser incorporada numa proporção compreendida entre 10 e 90% em peso da composição referida.

7. Composição de Esmalte Metálico, de acordo com as Reivindicações 1-6, **caracterizada** por o pigmento cerâmico ser incorporado numa proporção compreendida entre 10 e 90% em peso da composição referida.

8. Uso da Composição de Esmalte Metálico, conforme definida nas Reivindicações 1-7, **caracterizada** por ser usada na produção de produtos para a indústria cerâmica.

9. Uso da Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 8, **caracterizada** por formar parte de suspensão de esmalte.

10. Uso da Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 8, **caracterizada** por ser usada na forma de tinta cerâmica.

11. Uso da Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 8, **caracterizada** por ser usada na forma de granulados cerâmicos.

12. Uso da Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 8, **caracterizada** por ser usada num processo de esmaltado de um produto cerâmico.

13. Uso da Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 12, **caracterizada** por o referido processo de esmaltado compreender uma etapa adicional de cozedura do produto cerâmico esmaltado.

14. Uso da Composição de Esmalte Metálico, de acordo com a Reivindicação 8, **caracterizada** por o referido produto da indústria cerâmica ser selecionado de pisos cerâmicos, coberturas cerâmicas, cerâmica estrutural, cerâmica sanitária e de porcelana com acabamento de efeitos metálicos.

8
19

FIG. 1

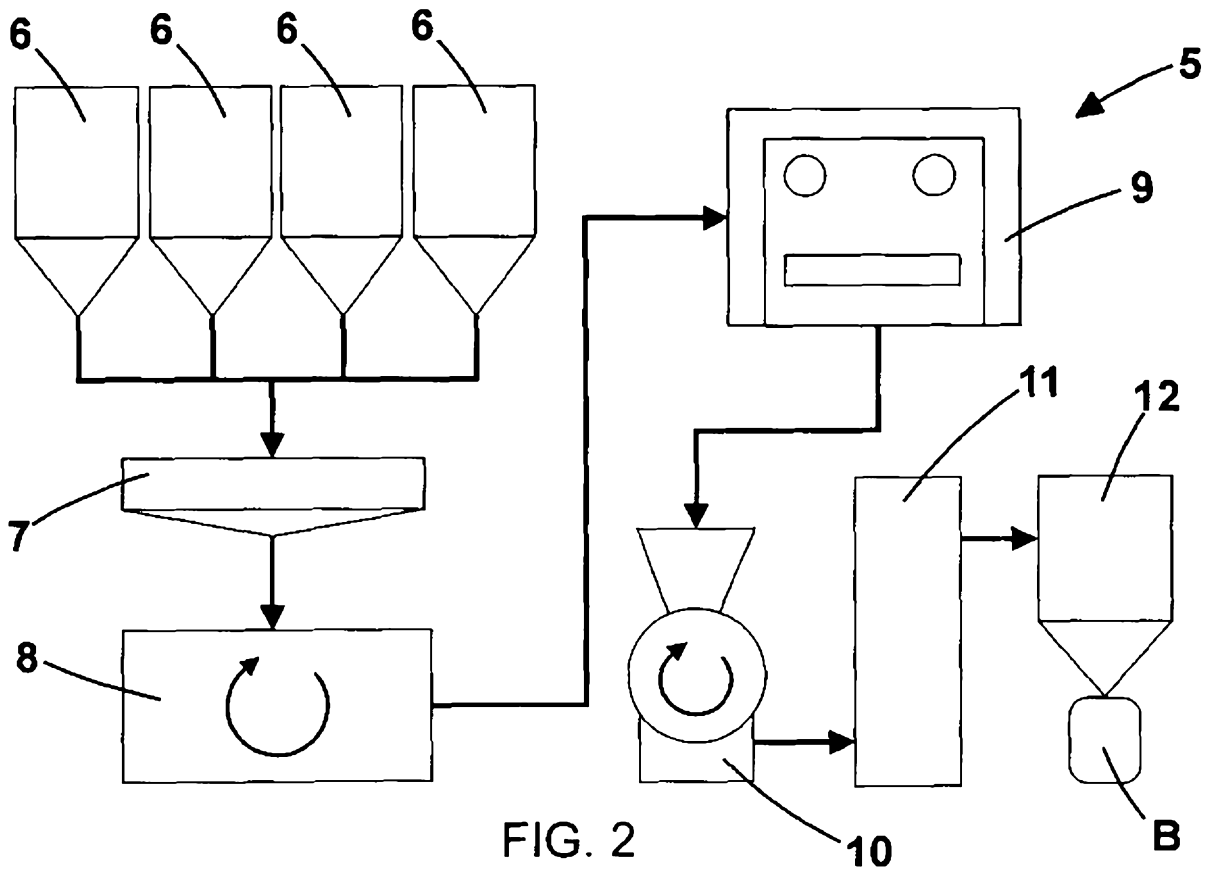
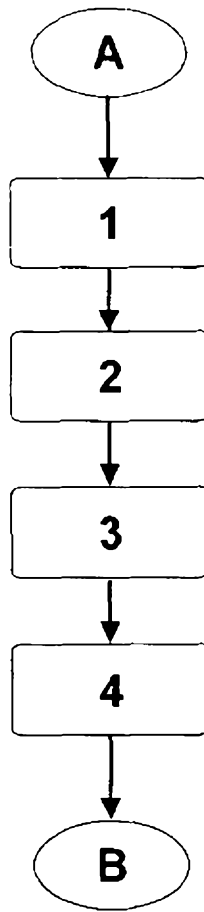


FIG. 2

10

B