



**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 97 334**

**REQUERENTE:** COOKSON GROUP PLC, britânica, com sede em 130  
Wood Steet, London, EC2V 6EQ, Reino Unido

**EPÍGRAFE:** "Processo de preparação de composições de vidro"

**INVENTORES:** John Frances Clifford e Ivan Wozniak

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris  
de 20 de Março de 1883.

Reino Unido, em 12 de Abril de 1990 sob o nº 9008386.6



72 418

SJA/TJ/35259/001

-1-

FATENTE Nº 97 334

"Processo de preparação de composições de vidro"

para que

COOKSON GROUP PLC, pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de preparação de composições de vidro para usar em louça de pó-de-pedra e em louça fina.

O processo compreende:

- (a) fundir  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, opcionalmente um ou mais outro(s) componente(s) e, em seguida, interrupção para formar uma frita;
- (b) moer a frita de modo a produzir-se um pó; e
- (c) misturar a frita moída e pelo menos um outro componente, juntamente com água, de modo a produzir um vidro.



-2-

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se ao processo de preparação de composições de vidro de toxicidade mínima e praticamente isentas de chumbo, cádmio, arsénico, bário e antimónio.

Um objectivo comercial muito desejável, por várias razões, é o desenvolvimento de vidrados isentos de chumbo com propriedades adequadas para serem combinadas com as propriedades dos produtos de cerâmica sobre o qual serão aplicados. Primeiramente, o uso de vidrados com chumbo, formulados e aplicados por ignição de forma imprópria sobre produtos de cerâmica, originaram envenenamentos ocasionais por chumbo. Embora se possam preparar vidrados com chumbo que são seguros e possuem os requisitos correntes para a libertação de chumbo para os alimentos, com que entram em contacto o problema do envenenamento por chumbo é evitado se o chumbo for evitado. Adicionalmente, usando vidrados isentos de chumbo, podem ser evitados vários controlos de poluição relacionados com o uso de chumbo e com os limites para o teor em chumbo nas águas residuais.

Na arte da cerâmica um vidro é tipicamente definido como um revestimento vítreo transparente ou opaco fixado por ignição sobre o produto de cerâmica, ou como uma mistura de ingredientes que compõem o revestimento. Os vidrados são de dois tipos principais "cru" ou "frito".

Os vidrados "crus" são tipicamente compostos por uma mistura de materiais naturais, insolúveis, finamente moídos minerais e rochas, tais como caulino e sienitos nefelínicos. Os vidrados crus são tipicamente usados a altas temperaturas de ignição (>1150°C) sobre substratos como a porcelana (1300°C).

Vidrados "fritos" são aqueles onde todos ou parte dos ingredientes foram pré-fundidos e rapidamente arrefecidos para formar uma ou mais fritas. As fritas são moídas e misturadas com outros constituintes (materiais naturais tais como o caulino) para formularem a composição de vidro final.



A fritagem é normalmente realizada, entre outras razões, para melhorar a homogeneidade e para tornar insolúveis os constituintes tóxicos ou solúveis em água. Os vidrados fritos são normalmente usados em artigos de cerâmica com ignição a temperaturas inferiores a 1150°C.

As composições aqui descritas aplicam-se à composição final do revestimento vidrado e os constituintes que as formam, são em parte uma questão de disponibilidade economia e escolha. Considera-se que as formulações de vidrado do presente invento serão utilizadas como vidrados fritos mas não sendo isto obrigatório.

A composição do vidrado é escolhida para assegurar certas propriedades bem definidas, tais como, adesão ao substrato, uma expansão térmica que iguala a do substrato, transparência e opacidade, textura e acabamento de superfície e resistência ao ataque químico.

Os artigos de cerâmica pertencem a várias categorias diferentes e, geralmente, considera-se a louça de pó-de-pedra que é produzida quase exclusivamente no Reino Unido, um dos tipos de artigos de cerâmicas mais finos. Louça de pó-de-pedra é o termo geral usado para descrever a louça vítrea e translúcida feita a partir de uma mistura com a seguinte composição aproximada (em percentagem); osso calcinado, 45-50; caulino, 25-30; granito parcialmente decomposto 25-30.

A louça de pó-de-pedra é altamente valorizada, particularmente por causa do vidrado transparente e de grande brilho característico nela aplicado, o que anteriormente só foi conseguido por incorporação de quantidades relativamente grandes de chumbo no vidrado. Assim há uma grande necessidade de um vidrado isento de chumbo adequado para aplicação em louça de pó-de-pedra e em louça fina.

Têm sido descritos na arte vários vidrados isentos de chumbo e pode-se fazer uma referência específica à seguinte arte anterior.

A Patente U.S. Nº 4285731 refere composições de fritas que são praticamente isentas de chumbo e de cádmio, consistindo as fritas essencialmente, em percentagens em peso com base no óxido, em:

SiO <sub>2</sub>	:	35	a	47
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	5,5	a	9
BaO	:	24	a	42
TiO <sub>2</sub>	:	1,5	a	4
ZrO <sub>2</sub>	:	6	a	10
Li <sub>2</sub> O	:	1	a	5
SrO	:	0	a	8
MgO	:	0	a	5
CaO	:	0	a	5
ZnO	:	1	a	10
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0	a	8
SrO + MgO + CaO + ZnO + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0	a	10

As fritas referidas anteriormente exibem um coeficiente de expansão térmica entre 65 e 75 x 10<sup>-7</sup>/°C, uma viscosidade adequada para ignição entre cerca de 700° e 950°C e uma excelente resistência ao ataque por ácidos e por bases.

A Patente U.S. Nº 4282035 também descreve fritas isentas de chumbo e de cádmio, exibindo, essas fritas, coeficientes de expansão térmica entre cerca 52 e 65 x 10<sup>-7</sup>/°C, temperaturas de maturação entre cerca de 850° e 1100°C, uma excelente resistência ao ataque por ácidos e por bases, e consistem essencialmente, em percentagens em peso com base no óxido, em:

SiO <sub>2</sub>	:	51	a	60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	4,5	a	8
BaO	:	0	a	13
SrO	:	0	a	18
BaO + SrO	:	6	a	30
ZrO <sub>2</sub>	:	4	a	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	5	a	8
Li <sub>2</sub> O	:	0	a	4
Na <sub>2</sub> O	:	0	a	5
K <sub>2</sub> O	:	0	a	5

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	:	1	a	5
$\text{MgO}$	:	0	a	6
$\text{CaO}$	:	0	a	12
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	:	0	a	10
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$	:	0	a	20

A Patente U.S. Nº 4554258 descreve composições de fritas de vidro isentas de chumbo, de cádmio e de arsênico, que consistem essencialmente em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  com  $\text{R}_2\text{O}$  sendo 2 a 8% e RO sendo 0 a 9%, em peso.

A Patente U.S. Nº 4590171 também descreve fritas isentas de chumbo e de cádmio, que consistem essencialmente, em percentagens em peso com base no óxido, em:

$\text{Li}_2\text{O}$	:	3	a	4
$\text{Na}_2\text{O}$	:	0,75	a	3
$\text{BaO}$	:	3,5	a	9,5
$\text{B}_2\text{O}_3$	:	14	a	17,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	:	6,75	a	8,75
$\text{SiO}_2$	:	48	a	55
$\text{ZrO}_2$	:	6,75	a	10,5
F	:	3	a	4

Finalmente, a Patente U.S. Nº 4892847 descreve composições de fritas de vidro isentas de chumbo, que consistem essencialmente em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , óxido de metal alcalino e  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  em concentrações apropriadas.

Existem quatro critérios essenciais que deverão ser apresentados pelos vidrados e uma quinta característica que é essencial quando é requerido um vidrado muito brilhante, como neste caso.

Primeiro, a temperatura de ignição ou de vidragem do vidrado não deve exceder a temperatura à qual o corpo cerâmico a ser revestido se deforma termicamente.

Segundo, o coeficiente de expansão térmica do vidrado deve ser compatível com o do corpo cerâmico a ser revestido para evi-



-6-

tar a fissuração e/ou a lascagem; o vidrado terá, preferencialmente, coeficientes de expansão térmica um pouco inferiores aos do substrato, de tal modo que, quando o corpo cerâmico é arrefecido o revestimento resultante da ignição forma uma camada que comprime a superfície.

Terceiro, o vidrado deve possuir uma excelente resistência ao ataque por ácidos e por bases, uma vez que a corrosão do revestimento pode resultar na perda de brilho, no desenvolvimento de uma aparência baça e/ou iridescência, na formação de porosidades, ou em outros defeitos perniciosos para a aparência ou carácter físico do revestimento.

Quarto, no caso dos vidrados transparentes, o vidrado deve manter uma boa estabilidade vítrea e não deve desvitrificar em qualquer extensão substancial durante a ignição.

Quinto, quando é desejada uma aparência brilhante, o índice de refração do vidrado deve ser elevado.

Embora certas fritas isentas de chumbo, da arte anterior, obedeçam a pelo menos alguns dos critérios listados anteriormente, até agora ainda não foi proposto um vidrado isento de chumbo com a combinação apropriada de características que o tornem adequado para a utilização na louça de pó-de-pedra e na louça fina que requer vidrados de grande qualidade com um índice de refração muito elevado, de modo a proporcionar o acabamento de levado brilho característico do artigo cerâmico vidrado. É este último parâmetro, combinado com a resistência mecânica e química padrão requerida para um vidrado que tem logrado as tentativas anteriores de vidrados isentos de chumbo para louça de pó-de-pedra e louça fina.

Além disso, as louças de pó-de-pedra e fina sofrem ignição a temperaturas relativamente altas, entre 1060°C e 1140°C, o que torna necessário ter um vidrado com uma temperatura de vidragem que iguale a temperatura de ignição do corpo de louça de pó-de-pedra e louça fina.



-7-

Desenvolvemos agora uma composição de vidro isenta de chumbo que pode ser aplicada na louça de pó-de-pedra e na louça fina com excelentes resultados.

Assim, o presente invento proporciona uma composição de vidro para ser utilizada na louça de pó-de-pedra e na louça fina que é essencialmente isenta de chumbo e cádmio e que compreende os seguintes componentes:

SiO <sub>2</sub>	35 a 60%
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 a 45%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 a 20%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 a 15%
pelo menos um de	
CaO, MgO, SrO ou BaO	2 a 20%
pelo menos um de	
Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	1 a 10%
TiO <sub>2</sub>	0 a 10%
ZrO <sub>2</sub>	0 a 10%
SnO	0 a 10%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 a 5%
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 a 5%
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 a 5%
um óxido de terra rara	0 a 10%
ZnO	0 a 10%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 a 10%
MoO <sub>3</sub> e/ou WO <sub>3</sub>	0 a 5%
íons fluoreto	0 a 5%

sendo todas as percentagens em peso com base no peso total da composição, com a condição de que o BaO não se encontre presente numa quantidade superior a 2% em peso tendo a composição de vidro, uma temperatura de ignição de 1100°C ± 40°C, e um coeficiente de expansão térmica entre 50 e 90 x 10<sup>-7</sup>°C<sup>-1</sup>.

As composições de vidro do presente invento, compreendem preferivelmente 10 a 25% em peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 45 a 60% em peso de SiO<sub>2</sub>, de 7 a 15% em peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 4 a 10% em peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para ser adequado para vidrar louça de pó-de-pedra ou louça

72 418

SJA/TJ/35259/001

-8-

final, o vidrado do presente invento deverá sofrer ignição a uma temperatura na gama de 1060° a 1140°C e deve ter, de preferência, um índice de refração de pelo menos 1,45.

As fritas de vidro que podem ser usadas para formarem os vidrados do presente invento, podem ser preparadas por mistura dos materiais produtores de óxidos, carga da mistura dos materiais numa fornalha de fusão de vidro a uma temperatura suficientemente elevada para produzir o vidro fundido e, depois, fritagem do vidro vazando-o em água, ou passando-o através de cilindros arrefecidos por água. Pode ser preferível realizar a operação de fritagem numa atmosfera oxidante ou incluir um componente rico em oxigénio na mistura que é derretida e fundida. A frita pode ser moída num pó por técnicos de moagem convencionais.

Apesar de existirem processos para a aplicação de vidrados na forma seca ou mesmo fundida, o processo convencional de aplicação para a louça de pó-de-pedra é na forma de uma lama ou pasta fluida finamente moída com base em água sendo o objecto revestido por imersão ou aspersão. Esta pasta fluida para revestimento pode constituir, em adição ao transportador aquoso, exclusivamente numa frita moída simples ou numa mistura de muitos materiais incluindo fritas, minerais, produtos químicos fabricados insolúveis como também em quantidades menores de agentes de modificação reológica.

Estes últimos constituintes podem incluir matérias como, floculantes, desfloculantes, ligantes, agentes molhantes, agentes anti-espuma e para fins de identificação corantes orgânicos. O vidrado pode conter opcionalmente um ou mais pigmentos.

O modo de aplicação do vidrado no artigo cerâmico não é tido como principal neste invento, sendo permitido qualquer processo viável.

A mistura e forma precisas dos constituintes a partir dos quais o vidrado final é formado podem ser variados, sem haver afastamento substancialmente do invento aqui definido. A descri-

72 418

SJA/TJ/35259/001

-9-

ção é meramente ilustrativa das concretizações dos princípios do invento, mas não o limita.

Os vidrados do presente invento possuem uma temperatura de vidragem ou de esmaltagem no intervalo de 1060° a 1140°C com vista à sua adequação para o uso na louça de pó-de-pedra. Pelo termo "temperatura de vidrado" aqui usado entende-se, a temperatura à qual o vidrado funde e flui suficientemente para produzir um revestimento homogêneo, uniforme, liso, no corpo cerâmico a ser revestido. A temperatura de vidragem é também às vezes referida como temperatura de ignição ou de esmaltagem.

Os vidrados do presente invento compreendem pelo menos um de CaO, MgO, SrO ou BaO numa quantidade de 2 a 20% em peso, no total. As misturas destes óxidos podem ser usadas com vantagem. No entanto, por causa da sua toxicidade, o teor em BaO dos vidrados do presente invento é mantido abaixo dos 2% em peso, sendo de preferência zero. Os vidrados do presente invento também compreendem pelo menos um de Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>O numa quantidade de 1 a 10% em peso, no total.

Embora os vidrados do presente invento possam incorporar óxido de antimônio, o seu uso, tal como o do óxido de bário, não é desejável e os níveis de adição deverão ser inferiores a 5%, de preferência zero.

Os vidrados do presente invento podem também compreender os vários ingredientes opcionais anteriormente listados. As adições moderadas de ZrO<sub>2</sub> e/ou TiO<sub>2</sub> são benéficas, uma vez que o ZrO<sub>2</sub> melhora a resistência do vidrado ao ataque de soluções alcalinas e de detergentes, e a adição de TiO<sub>2</sub> melhora a resistência do vidro ao ataque de ácidos. A adição de elementos de valência elevada (e.g. Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) tende a promover a cristalização. Por isso, a adição de níveis significativos destes elementos tende a originar vidrados opacos ou parcialmente opacos que podem ser desejados em certos casos. Quando se utiliza ZnO nos vidrados do presente invento, usa-se de preferência numa quantidade inferior a 2% em peso. Quando se utiliza WO<sub>3</sub> nos vidrados do presente

72 418

SJA/TJ/35259/001

-10-

invento, usa-se de preferência numa quantidade inferior a 3% em peso. Quando se utiliza  $\text{MoO}_3$  nos vidrados do presente invento usa-se de preferência numa quantidade inferior a 2% em peso, mais preferivelmente inferior a 1% em peso, pois as quantidades superiores a 2% tendem a tornar os vidrados opacos.

O óxido de terra rara preferido para ser incluído nos vidrados do presente invento é o óxido de lantânio.

O presente invento inclui também dentro do seu âmbito um processo para a vidragem de um corpo cerâmico, que compreende o revestimento de um corpo cerâmico com uma composição de vidro como foi aqui anteriormente descrita e a ignição do corpo cerâmico revestido a uma temperatura de  $1100^\circ\text{C} \pm 40^\circ\text{C}$ . De preferência o corpo cerâmico revestido de acordo com o processo do invento, é a louça de pó-de-pedra.

O presente invento será descrito adicionalmente com referência aos Exemplos seguintes.

#### Exemplo 1

Preparou-se uma frita de vidro com a composição seguinte:

<u>Componentes</u>	<u>% em peso</u>
$\text{SiO}_2$	39,92
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,37
$\text{CaO}$	5,07
$\text{MgO}$	0,13
$\text{K}_2\text{O}$	0,52
$\text{Na}_2\text{O}$	3,89
$\text{B}_2\text{O}_3$	6,28
$\text{Li}_2\text{O}$	0,50
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	36,32

A frita foi arrefecida rapidamente e moída para produzir um pó fino.

Uma pasta líquida para vidro foi produzida misturando a

frita em água, com a ajuda de um moinho de bolas, com uma segunda frita isenta de chumbo, caulino, feldspato de sódio, argila branca plástica e bentonite, em proporções adequadas para produzir um vidro com a composição final seguinte:

<u>Componentes</u>	<u>% em peso</u>
SiO <sub>2</sub>	43,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,62
CaO	6,69
MgO	0,08
K <sub>2</sub> O	1,02
Na <sub>2</sub> O	5,48
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,62
Li <sub>2</sub> O	0,32
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,78

Produziu-se um vidro regular com brilho muito elevado por revestimento de um substrato de louça de pó-de-pedra com essa composição e por ignição a uma temperatura de 1060°C.

O vidro tinha uma expansão térmica de  $78,9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e uma temperatura de amolecimento de 625°C. O vidro tinha um índice de refração de  $N = 1,575 \pm 0,005$ .

### Exemplo 2

Preparou-se uma frita de vidro com a composição seguinte:

<u>Componentes</u>	<u>% em peso</u>
SiO <sub>2</sub>	47,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51
CaO	9,79
K <sub>2</sub> O	1,43
Na <sub>2</sub> O	1,27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,34
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,29

A frita foi arrefecida rapidamente e moída para produzir um pó fino.

-12-

Produziu-se uma pasta líquida para vidro por dispersão (com moinho de bolas) de 86 partes da frita com 14 partes de caulino em água para produzir um vidro com a composição final seguinte (em peso).

SiO <sub>2</sub>	48,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,44
CaO	8,74
K <sub>2</sub> O	1,49
Na <sub>2</sub> O	1,13
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,34
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,69

Produziu-se um vidro regular com um brilho muito elevado, por revestimento de um substrato de louça de pó-de-pedra e louça fina com essa composição, e por ignição a uma temperatura de 1080°C, em ambos os casos.

O vidro tinha uma expansão térmica de  $63,7 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e uma temperatura de amolecimento de 628°C.

O vidro tinha um índice de refração de  $n = 1,570 \pm 0,005$ .

### Exemplo 3

Produziu-se um fundido de vidro com a composição seguinte:

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,14
SiO <sub>2</sub>	19,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,48

O material foi frito, arrefecido rapidamente e moído para produzir um pó fino.

Foi produzida uma pasta líquida para vidro por moagem com moinho de bolas, em água, de 32,27 partes em peso desta frita juntamente com 57,16 partes de duas outras fritas de boro-silicato de alumina, de lítio, sódio, potássio e cálcio, mais 10,63 partes de caulino. Por ignição, esta pasta líquida de vidro



originou um vidrado como o referido na Tabela 1.

As características e propriedades obtidas por ignição desta pasta líquida para vidrado, sobre louça de pó-de-pedra, a 1080°C são também dadas na Tabela 1.

#### Exemplo 4

Produziu-se um fundido de vidro com a composição seguinte:

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,14
SiO <sub>2</sub>	19,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,48

O material foi frito, arrefecido rapidamente e moído para produzir um pó fino.

Fez-se uma pasta líquida para vidrado misturando a frita anterior com mais duas fritas de boro-silicato de alumina, alcalinas, feldspato de sódio, caulino, argila branca plástica, bentonite, calcário, alumina, sílica, óxido de zinco, baritas e gesso em quantidades apropriadas, por meio de um moinho de bolas em água, para formar uma pasta líquida de vidrado que por ignição dá um vidrado como o referido na Tabela 1.

As características e propriedades obtidas por ignição desta pasta líquida de vidrado sobre louça de pó-de-pedra a 1080°C são também referidas na Tabela 1.

#### Exemplo 5

Produziu-se um fundido de vidro com a composição seguinte:

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
SiO <sub>2</sub>	47,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51
CaO	9,79
K <sub>2</sub> O	1,43
Na <sub>2</sub> O	1,27



-14-

$B_2O_3$	9,34
$Bi_2O_3$	24,29

O material foi frito, arrefecido rapidamente e moído para produzir um pó fino.

Foi preparada uma pasta líquida para vidrado por moagem com moinho de bolas, em água, de:

81,90 partes de frita
13,33 partes de caulino
4,76 partes de $Nd_2O_3$

Por ignição sobre a louça de pó-de-pedra a 1080°C esta pasta origina um vidrado com a composição e características referidas na Tabela 1.

#### Exemplo 6

Produziu-se um fundido de vidro com a composição seguinte:

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
$SiO_2$	47,37
$Al_2O_3$	6,51
CaO	9,79
$K_2O$	1,43
$Na_2O$	1,27
$B_2O_3$	9,34
$Bi_2O_3$	24,29

O material foi frito, arrefecido rapidamente e moído para produzir um pó fino.

Preparou-se uma pasta líquida para vidrado por moagem com moinho de bolas, em água, de:

68,26 partes de frita
11,11 partes de caulino
20,63 partes de sílica

Por ignição sobre a louça de pó-de-pedra a 1120°C obteve-se



um vidro com a composição e características referidas na Tabela 1.

#### Exemplo 7

Produziu-se um fundido de vidro com a composição seguinte:

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
SiO <sub>2</sub>	47,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51
CaO	9,79
K <sub>2</sub> O	1,43
Na <sub>2</sub> O	1,27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,34
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,29

O material foi frito, arrefecido rapidamente e moído para produzir um pó fino.

Preparou-se uma pasta líquida para vidro por moagem com moinho de bolas, em água, de:

71,68 partes de frita  
11,67 partes de caulino  
16,65 partes de SrCO<sub>3</sub>

Por ignição sobre a louça de pó-de-pedra a 1080°C obteve-se um vidro com a composição e características referidas na Tabela 1.

#### Exemplo 8

Produziu-se um fundido de vidro com a composição seguinte:

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
SiO <sub>2</sub>	37,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,54
Na <sub>2</sub> O	2,48
Li <sub>2</sub> O	2,48
K <sub>2</sub> O	7,44
MgO	2,48



CaO	3,71
SrO	9,92
BaO	2,48
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,39

O material foi frito, arrefecido rapidamente e moído para produzir um pó fino.

Preparou-se uma pasta líquida para vidro por moagem com moinho de bolas, em água, de:

75,36 partes de frita
10,73 partes de caulino
8,91 partes de calcário (CaCO <sub>3</sub> )
5,00 partes de ZrO <sub>2</sub>

Por ignição sobre louça de pó-de-pedra a 1080°C obteve-se um vidro com a composição e características referidas na Tabela 2.

#### Exemplo 9

Produziu-se um fundido de vidro com a composição seguinte:

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
SiO <sub>2</sub>	47,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51
CaO	9,79
K <sub>2</sub> O	1,43
Na <sub>2</sub> O	1,27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,34
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,29

O material foi frito, arrefecido rapidamente e moído para produzir um pó fino.

Preparou-se uma pasta líquida de vidro por moagem com moinho de bolas, em água, de:

81,91 partes de frita
13,33 partes de caulino
4,76 partes de Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Cinzas de Osso)



Por ignição sobre a louça de pó-de-pedra a 1080°C obteve-se um vidro com a composição e características referidas na Tabela 1.

TABELA 1

Exemplo No.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZnO	Outros
3	48,61	10,46	9,1	0,59	3,01	0,09	1,42	26,72			
4	52,44	9,05	4,96	-	2,89	0,69	7,08	21,64	0,66	0,59	
5	46,17	10,49	7,81	-	1,07	1,19	8,19	20,32	-	-	4,76 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	59,13	8,75	6,51	-	0,88	0,99	6,84	16,9	-	-	-
7	42,52	9,66	7,19	-	0,99	1,10	7,54	18,72	-	-	SrO 12,28
8	35,0	20,0	-	2,0	2,0	6,0	8,0	10,0	2,0	-	SrO MgO ZrO <sub>2</sub> 8,0 2,0 5,0
9	46,17	10,49	7,81	-	1,07	1,19	10,77	20,32	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2,18

Tabela 1 (Continuação)

Exemplo No.	Mistura de vidro			Temperatura de Ignição (°C) 3°C/min-durante 2 horas	Aparência de Ignição	Coeficiente de Expansão Térmica 1°C <sup>-1</sup>	Tg °C	Hg °C
	% Frita(s)	% Argila	% Outros					
3	89,37	10,63	-	1080	Razoável	73 X 10 <sup>-7</sup>	495	580
4	60,19	4,64	35,17	1080	Boa	56 X 10 <sup>-7</sup>	605	665
5	81,90	13,33	4,76	1080	Boa	63 X 10 <sup>-7</sup>	595	665
6	68,25	11,11	20,63	1120	Boa	52 X 10 <sup>-7</sup>	610	710
7	71,68	11,67	16,65	1080	Boa	65 X 10 <sup>-7</sup>	610	685
8	75,36	10,73	13,91	1080	Bom Revestimento	83 X 10 <sup>-6</sup>	-	-
9	81,90	13,33	4,76	1080	Pobre	67 X 10 <sup>-7</sup>	560	650

Exemplos 10 a 21

A utilização de constituintes opcionais para modificar e afinar as formulações de vidro, para preencherem um determinado requisito, é demonstrado nos Exemplos 10 a 21.

O seu papel é ilustrado pelos seus efeitos quando adicionados sozinhos ao vidro do Exemplo 2. Na prática eles podem e serão usados muitas vezes noutras concentrações e combinados, para se conseguir o resultado óptimo. Esses constituintes encontram-se aqui incluídos para ilustrarem o âmbito do invento, mas não para o limitar.

Os vidrados dos Exemplos 10 a 21, foram fabricados pelo processo referido no Exemplo 2.

Primeiro, fundiu-se um vidro de composição apropriada a aproximadamente 1300°C, depois fritou-se, arrefeceu-se rapidamente, moeu-se até se ter um pó e misturou-se com 14% de caulino através dum moinho de bolas, em água, para produzir uma pasta líquida para vidro, que por ignição deu uma composição de vidro como referido na Tabela 2.

Todos os ensaios seguem o mesmo procedimento. Após o revestimento da peça teste (prato) de louça de pó-de-pedra com a pasta líquida para vidro e secagem, elas foram submetidas a ignição por aquecimento a 5,9°C/min. até 1100°C, mantidas aí durante 45 minutos e arrefecimento a 5,9°C/min. até à temperatura ambiente. A aparência do artigo de louça de pó-de-pedra vidro é também referida na Tabela 2.

Tabela 2

Componente	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO <sub>2</sub>	46,98	46,98	47,69	47,69	47,69	45,78	46,98	46,98	47,69	46,98	46,98	45,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,18	10,18	10,34	10,34	10,34	9,92	10,18	10,18	10,34	10,18	10,18	9,92
CaO	8,52	8,52	8,65	8,65	8,65	8,31	8,52	8,52	8,65	8,52	8,52	8,31
K <sub>2</sub> O	1,45	1,45	1,48	1,48	1,48	1,42	1,45	1,45	1,48	1,45	1,45	1,42
Na <sub>2</sub> O	1,10	1,10	1,12	1,12	1,12	1,07	1,10	1,10	1,12	1,10	1,10	1,07
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,13	8,13	8,26	8,26	8,26	7,92	8,13	8,13	8,26	8,13	8,13	7,92
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,16	21,16	21,47	21,47	21,47	20,66	21,16	21,16	21,47	21,16	21,16	20,61
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,48											
SnO		2,48										
SnO <sub>2</sub>			0,99									
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,99								
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,99							
CaF						4,97						
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							2,48					
WO <sub>3</sub>								2,48				
MoO <sub>3</sub>									0,99			
TiO <sub>2</sub>										2,48		
ZrO <sub>2</sub>											2,48	
SrO												4,97
Temp. de Ignição(°C)	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
Aparência	G	G/O	M	M	G/P	G	G/O	G	G	G/P	G/O	G
T.E.C (X10 <sup>-6</sup> /°C <sup>-1</sup> )	7,21	6,11	6,28	6,00	6,17	7,00	6,87	7,16	6,22	6,06	5,89	6,50
Temp. de Amolecimento (°C)	625	663	675	655	700	635	635	612	660	660	650	685

G = boa, brilhante

O = opacificada

M = baça

P = amarelo pálido



REIVINDICAÇÕES

18. Processo de preparação de uma composição para vidro, caracterizado por compreender:

- (a) fundir  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, opcionalmente um ou mais outros componentes e, em seguida, interrupção para formar uma frita;
- (b) moer a frita de modo a produzir-se um pó; e
- (c) misturar a frita moída e pelo menos um outro componente, juntamente com água, de modo a produzir um vidro sendo a quantidade e a natureza dos componentes adicionados em (a) e (c) seleccionada de modo que o vidro produzido tenha a seguinte composição:

$\text{SiO}_2$	35 a 60%
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	5 a 45%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5 a 20%
$\text{B}_2\text{O}_3$	1 a 15%
pelo menos um de	
$\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{SrO}$ ou $\text{BaO}$	2 a 20%
pelo menos um de	
$\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$	1 a 10%
$\text{TiO}_2$	0 a 10%
$\text{ZrO}_2$	0 a 10%
$\text{SnO}$	0 a 10%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0 a 5%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0 a 5%
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0 a 5%
um óxido de terra rara	0 a 10%
$\text{ZnO}$	0 a 10%
$\text{P}_2\text{O}_5$	0 a 10%
$\text{MoO}_3$ e/ou $\text{WO}_3$	0 a 5%
iões fluoreto	0 a 5%

sendo, todas as percentagens, percentagens ponderais baseadas no peso total da composição, com a condição de que o  $\text{BaO}$  não se encontre presente numa quantidade superior a 2% em peso, e por a composição do vidro ter uma temperatura de ignição de  $1100^\circ\text{C} \pm 40^\circ\text{C}$ .

2ª. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura do passo (b) ser realizada num moinho de bolas.

3ª. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado por os componentes adicionados no passo (a) incluírem  $B_2O_3$ , pelo menos um de  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SrO$  e  $BaO$  e pelo menos um de  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$ .

4ª. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por os componentes adicionados no passo (c) compreenderem caulino e, opcionalmente, pelo menos um componente seleccionado de entre:

- uma segunda frita isenta de chumbo
- feldspato de sódio
- argila branca plástica
- bentonite
- boro-silicato de lítio e alumina
- boro-silicato de sódio e alumina
- boro-silicato de potássio e alumina
- boro-silicato de cálcio e alumina
- calcário
- alumina
- silica
- óxido de zinco
- barites
- gesso
- $Nd_2O_3$
- $SrCO_3$
- $ZrO_2$
- $Ca_3(PO_4)_2$ .

5ª. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de vidro produzida no passo (c) compreender 10 a 25% em peso de  $Bi_2O_3$ .

6ª. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de vidro produzida no passo (c) compreender 45 a 60% em peso de  $SiO_2$ .

7ª. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de vidro, produzida no passo (c), compreender 7 a 15% em peso de  $Al_2O_3$ .

8ª. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a composição de vidro, produzida no passo (c), compreender 4 a 10% em peso de  $B_2O_3$ .

9ª. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por, adicionalmente, ser adicionado, no passo (c), um pigmento.

10ª. Processo para vidrar um corpo cerâmico, caracterizado por compreender, o revestimento de um corpo cerâmico com uma composição de vidro preparada pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes e ignição do corpo cerâmico revestido a uma temperatura de vidragem de  $1100^{\circ}C \pm 40^{\circ}C$ .

11ª. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o corpo cerâmico ser louça de pó-de-pedra ou louça fina.

12ª. Processo de acordo com a reivindicação 10 ou reivindicação 11, caracterizado por o corpo cerâmico ser revestido por imersão ou aspersão.

Lisboa, 11. ABR. 1991

Por COOKSON GROUP PLC

- O AGENTE OFICIAL -

