

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72
BOGOTÁ 8, COLO

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650

Señora Directora
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-134134- -00003-0000

Fecha: 2010-07-16 16:13:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 379 FASENACIONALII
Act. 538 PETICION Folios: 3

Trámite : 011
Evento : 379
Actuación : 538

Referencia : Expediente No. 08.134.134
Asunto : Solicitud de patente para **COMPOSICIONES DE VIDRIADO**
Solicitante : **U.S. BORAX INC.**
Clase : C03B 001/002, C03C 001/002, C03C 006/008, C03C 008/002
Publicada en : La Gaceta No. 613 del 19 de febrero de 2010
Fecha de Solicitud : 17 de diciembre de 2008

SOLICITUD EXAMEN DE PATENTABILIDAD

1. Yo, Luz Clemencia de PAEZ, identificada como aparece al pie de mi firma, actuando como apoderada de la sociedad **U.S. BORAX INC.**, atentamente solicito se efectúe el examen de patentabilidad de la solicitud en referencia presentada de acuerdo con las reglas del Capítulo II del PCT y según lo establecido en el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.

Para tal efecto presento junto con este escrito el recibo por valor de \$470.000.00 que corresponde a la tasa legal fijada según lo dispuesto en la Resolución No. 69699 del 30 de diciembre de 2009.

Anexo:

* Presento así mismo sustitución del poder otorgado por el Doctor EMILIO FERRERO, a mi favor, para lo cual solicito me sea reconocida personería y así continuar con el trámite de este asunto en favor de la sociedad solicitante.

Por lo anterior, comedidamente solicito se prosiga con el trámite de este asunto.

Señora Directora,

Luz Clemencia de Paéz
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén
T.P.A. No. 23.555

COLO-07804-841-002-7
SDC\SCT\ID-174529\WPCL7804
No. M-2010-174529\SDC

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

E-MAIL: cavelier@cavelier.com

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

Poderdante : U.S.BORAX INC.

Poder conferido el : 20-02-2008

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. N° 438.019 de Usaquén

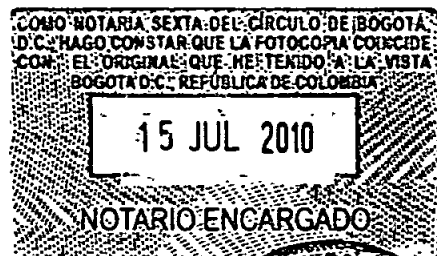
Acepto:



LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

T.P.A. N° 23.555

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén



NOTARIA SEXTA DE BOGOTA

RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

Bogotá, D.C.

Ante mi AMPARO QUINTERO ARTURO,

NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE

BOGOTÁ, D.C.

Comparecieron(a)ron:

Emilio Femenia
Luz Clementina
Suarez de Perez

Quien(s) exhibió(eron) la(s) C.C.

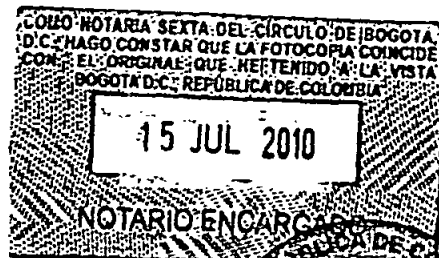
438.019 TP 31929

85456344 TP 23555

Y declaró(aron) que la(s) firma(s) que se hace(n)
en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
que el contenido del mismo es cierto.

En constancia se firma esta diligencia.

Emilio Femenia
Luz Clementina Suarez de Perez



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 57,099
FECHA : JULIO 12 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-134134- -00003-0000

Fecha: 2010-07-16 16:13:53 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 538 PETICION Folios: 3

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754327	770814	12/07/2010	39,730,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	114 PTC CAP-II EXAMEN DE PATENTIBILID	470,000.00
		TOTAL :	\$ 470,000.00

SON: CUATROCIENTOS SETENTA MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 07804-841-002-7

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/148101 A1

Descripción:

Páginas 27 en el idioma original

Páginas 45 en español

Reivindicaciones: Número (s) 14

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.

4. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

U.S. BORAX INC.

domiciliado (s) en/of :

8051 E. Maplewood Avenue,
Greenwood Village, Colorado 80111
United States of America

presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65.620, ados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en niento a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del de Comercio, el primero como principal y los demás como s, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones brar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer itante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o nento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará el segundo representante suplente haya de reemplazar al , o el tercero al segundo. En tales casos, el representante il, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, án su intención de no ejercer la representación mediante sión autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario uncionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si re de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de nbrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la ntación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la ntación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. s, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, tener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra petencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos ados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o as, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden strativo, contencioso- administrativo y judicial, así como los les de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes : a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y s industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, vas, de servicio, lemas comerciales, nombres aiales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y inaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre cilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de erechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in that sequence, by the principal, the first or second alternate, depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition,

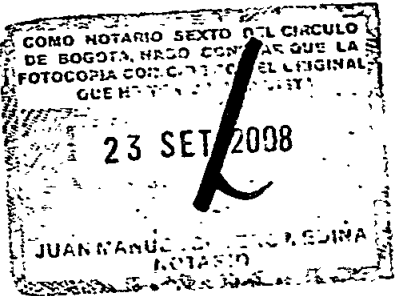
consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 20 Feb, 2008
en/in Greenwood Village, Colorado,
United States of America
por/by Gary J. Goldberg
President and Chief Executive

Finna/Signature [Signature]

28
2.14.08





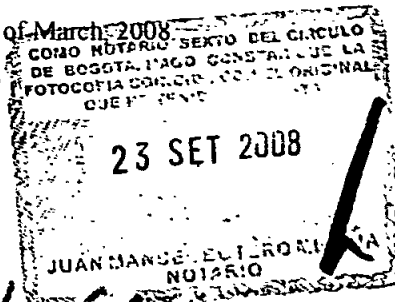
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by KATHLEEN PETTEE
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Colorado
4. bears the seal/stamp of KATHLEEN PETTEE, Notary Public, State of Colorado

CERTIFIED

5. at Denver, Colorado
6. this 6th Day of March 2008
7. By MIKE COFFMAN, Secretary of State, State of Colorado
8. Certificate Number 155347
9. (OFFICIAL SEAL)
10. Signature:



Mike Coffman

7

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

A los _____ días del mes de _____
de 200 _____ compareció(eron) ante mí,

Quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en
representación de la Sociedad/compañía denominada

Certifico:

- 1. Que he visto los siguientes documentos:*
- 2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:
 - 2.1. Que es una Sociedad/Compañía
legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes del
Estado de
 - 2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad _____

Estado _____

Foy _____ de 200 _____

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this 20th day of FEBRUARY
200 08 appeared before me

HARRY J. GOLDBERG

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named

US BORAX INC

I certify:

- 1. That I have seen the following documents:*
- 2. That the above documents duly prove the following:
 - 2.1. That U.S. BORAX INC., is a Corporation/Company
legally
constituted and in existence in accordance with the laws of the
State of Delaware
 - 2.2. That the domicile of said Corporation/Company is

8051 E. Maplewood Avenue,
Greenwood Village, Colorado 80111
United States of America

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power of
Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set
forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.

2.4. That (Mr. (Messrs.) HARRY J. GOLDBERG)

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City GREENWOOD VILLAGE

State COLORADO USA

This 20th day of FEBRUARY 2008

COMO NOTARIO SEATO DEL CIRCULO
DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONFORMA CON EL ORIGINAL
NOTARIO
KATHLEEN P. RIVERA
NOTARY PUBLIC
STATE OF COLORADO
23 SET 2008
MY COMMISSION EXPIRES 8/13/08

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:

This public document

2. has been signed by

3. acting in the capacity of

4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the

7. by

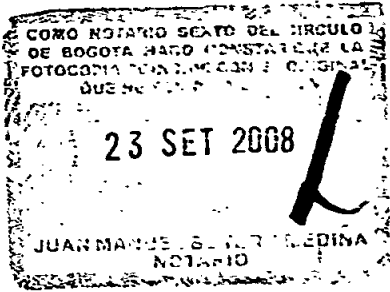
8. No.

9. Seal/stamp 10. Signature

.....

.....

AHP\AHP\ID-115808\WPCL7804



TRADUCCIÓN OFICIAL 124/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL **U.S. BORAX, INC.**, EMPRESA DOMICILIADA EN 8051 E. MAPLEWOOD AVENUE, GREENWOOD VILLAGE, COLORADO 80111, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A DANIEL PEÑA, TPA 65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 20 DE FEBRERO DE 2008 EN GREENWOOD VILLAGE, COLORADO, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, POR GARY J. GOLDBERG, PRESIDENTE Y EJECUTIVO JEFE.

FIRMADO: ILEGIBLE

CERTIFICACIÓN NOTARIAL EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, DE FECHA 20 DE FEBRERO DE 2008 PARA CERTIFICAR LA COMPARECENCIA DE GARY J. GOLDBERG, COMO REPRESENTANTE DE U.S. BORAX INC., EL DOMICILIO DE DICHA EMPRESA Y SU EXISTENCIA LEGAL DE ACUERDO CON LAS LEYES DE DELAWARE.

CIUDAD GREENWOOD VILLAGE, ESTADO DE COLORADO, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA. 20 DE FEBRERO DE 2008.

LOS DOCUMENTOS DEBEN ESTAR IDENTIFICADOS CON FECHA Y ORIGEN

FIRMADO: KATHLEEN PETTEE. SELLO: NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE COLORADO.

MI CARGO VENCE EL 13 DE AGOSTO DE 2008

APOSTILLA

23 SET 2008

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

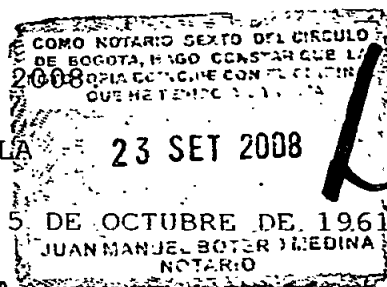
1. PAIS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por KATHLEEN PETTEE

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE COLORADO

4. y lleva el sello/estampilla de KATHLEEN PETTEE, notario público, estado de Colorado.



CERTIFICADO

5. en DENVER, COLORADO 6. el 6 de marzo de 2008
7. por MIKE COFFMAN, Secretario de estado, ESTADO DE COLORADO.
8. Certificado número 155347
9. Sello:
10. Firma: (ILEGIBLE)
- COLO-07804-841-001-9
- ECN\ECN\ID-126387\WPCL002G
- Bogotá, 20 de mayo de 2008.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2008 MAY 21 P 12:12
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

Edmundo Calado

Edmundo Calado
TRADUCCION OFICIAL
BOGOTA D.C.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
765105
Edmundo Calado
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE *Edmundo Calado* COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE *Edmundo Calado* COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA SANTAFE DE BOGOTA.

21 MAY 2008

JUAN M. MEDINA
NOTARIO

BOGOTA D.C.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 December 2007 (27.12.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/148101 A1

(51) International Patent Classification:

C03C 1/02 (2006.01) C03B 1/02 (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01) C03C 6/08 (2006.01)
C03C 8/22 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/GB2007/002322

(22) International Filing Date: 21 June 2007 (21.06.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

0612316.0 21 June 2006 (21.06.2006) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): U.S. BORAX, INC. [US/US]; 8051 E. Maplewood Ave, Bldg. 4, Greenwood Village, CO 80111 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): COOK, Simon, Gregson [GB/GB]; 1 Blanchards Hill Cottages, Blanchards Hill, Jacobs Well, Guildford GU4 7QR (GB). GALINDO CERCOS, Miguel Joaquin [ES/ES]; Ferradura 4C, Urb. Montornes, E-12560 Benicassium (ES).

(74) Agents: MARSHALL, Monica, Anne et al.; J.A. Kemp & Co., 14 South Square, Gray's Inn, London WC1R 5JJ (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- with amended claims

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: GLAZE COMPOSITIONS

(57) Abstract: This invention relates to boron-containing compositions for use in glaze compositions. There is provided a boron-containing composition for use in glaze production, which composition is obtainable by a process which comprises heating to a temperature sufficiently high that calcination occurs but insufficient for the formation of a homogeneous melt a mixture comprising components capable, under the conditions of heating, of forming the oxides B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O and optionally CaO in proportions such that the relative percentages by weight of the said oxides, based on the total weight of the said oxides, are as follows: 10 to 18 % B₂O₃, 40 to 65 % SiO₂, 17 to 32 % Al₂O₃, 4 to 9 % Na₂O, and 0 to 10 % CaO. The boron-containing compositions according to the present invention may be used in glaze compositions, suitably frit-free or boron-free frit-containing glaze compositions.

WO 2007/148101 A1

12

GLAZE COMPOSITIONS

This invention relates to boron-containing compositions for use in glaze compositions, typically for application to ceramics, particularly ceramic tiles, their preparation and glaze compositions containing them.

5 Ceramic glaze technology has existed for thousands of years. Items that are glazed today include ceramic tableware, ceramic sanitaryware, heavy clay products such as roof tiles and bricks, ceramic wall and floor tiles. Generally, glazes comprise one or more glass frits as the major component with other raw materials such as clay, in an aqueous medium. The use of frit in glazes is dominated by wall and floor tiles,
10 which probably account for more than 95% of all ceramic frits produced globally at the current time.

Glazes for tableware, heavy clay, and wall / floor tiles typically contain frit. Glazes for sanitaryware however, do not and are usually composed of raw materials only such as clay and other minerals and refined chemicals, all of which are insoluble
15 in water.

Boron has long been recognised as an important component of glaze compositions. With conventional technology, it is only possible to incorporate boron in glazes by inclusion in a frit to render it insoluble. Boron as boric oxide has many beneficial functions in ceramic glazes when added as a frit. For example, it is a flux
20 that does not increase thermal expansion and improves chemical durability. Boric oxide is also a valuable glaze constituent for eliminating the need for hazardous lead oxide in glazes.

The intensity of use of boric oxide in glazes depends on the use of the glaze. In general, the higher the firing temperature for the glaze, the lower the boric oxide
25 content required. In ceramic tiles, boric oxide remains an essential constituent in nearly all types of tile whether they are wall, floor, porous or vitrified. An exception is porcelain tiles as the high firing temperature negates the need for boron in the frit and boron-free frits are commercially available for this application.

Frits are usually prepared on a continuous basis by screw-feeding dry-mixed
30 raw material batch in the appropriate composition ratio, to a furnace where the

13

2

mixture is melted by being subjected to firing followed by fast cooling in water to obtain a glass. The glass is dried and ground into fine particles to form a glass frit.

The furnace comprises a refractory box supported on stilts, typically with a single gas burner at one end and the raw material feed at the other. The exhaust is normally at the opposite end to the raw material feed. The dimensions of the furnace are small compared to a glass furnace, typical areas are 10 to 12m². An alternative to a single burner is to have several small burners along the sides of the furnace. The refractory lining is fused zirconia / alumina and must be replaced every few years.

The combustion system is normally fired by air/gas or oxy/gas. For air/gas the thermal efficiency is lower so the energy consumption is higher. The energy cost is not necessarily higher due to the cost of the oxygen for oxy/gas firing.

The energy consumption depends on the type of furnace (the combustion system and the heat recovery system, if there is one) and the type of frit. Typical values are 290 Nm³ gas per tonne of frit for air/gas and 190 Nm³ gas per tonne of frit for oxy/gas firing. This is equivalent to 3.2 and 2.1 MWh per tonne of frit.

The furnace emits both dust and volatile species. Both are captured in a bag filter that operates at around 200°C. The volatiles condense on cooling and can be captured with the dust. The dust emissions are batch materials that are entrained in the combustion gases, and can have a range of composition. The volatile species are mainly borates, which are volatile above 1200°C, especially in a wet atmosphere. The material from the filter is recycled into the furnace. It is usual to have one filter per furnace. Some plants have one installation for the whole plant but this makes recycling of the dust much more difficult. The alternatives to bag filters are electrostatic precipitators but these are not popular.

The raw material batch for a frit is dry-mixed and transferred to a silo before the furnace by pneumatic conveyor. From there it is screw-fed into the furnace. The mixture masses at one end of the furnace. The mass is kept constant by controlling the feed rate. Other parameters that are controlled are the temperature and pressure in the furnace. The fusion temperature is usually 1450-1500°C. As the mixture melts it forms a thin layer on the bottom of the furnace, 2-10cm thick, and flows

down the furnace where it exits over a weir or through a hole in the furnace floor. Often there is a small burner at this point to keep the melt viscosity low.

The melt is quenched in a water bath to produce a glass. The glass is extracted from the bath by a vibrating belt, dried, ground and transferred as a glass
5 frit to suitable storage facilities.

Frits have many different compositions depending on the desired end use, though most ceramic frit producers have a very similar range of products. Tiles are classified into five categories depending on the materials used to make the body of the tile, and whether the tile is a wall or floor tile. Within each of the five categories,
10 there are different types of frit available to give glossy transparent, glossy white and matt surfaces, for example. Thus, the typical frit manufacturer has an extensive range of products, maybe around 50. Of these, probably ten frits account for 80% of its output, which is destined for glazing wall tiles, and comprise frits having similar compositions. The remainder accounts for the other 20% of volume for all other
15 applications. These require many modifications to formulations.

There are a number of issues that are important for the frit producers in, for example, Europe. There is increasing pressure over emissions from the plant, that may be in the form of either gaseous emissions from furnace exhausts or aqueous emissions from quenching and wash-down water. Particular species that are of
20 concern are NO_x , CO_2 and B (gaseous and aqueous), for example.

Production costs are relatively high and need to be reduced to compete with low cost countries, such as by reducing energy consumption.

There is also a desire to increase flexibility. For example, typically every time there is a change of composition in production, there are about 5 tonnes of
25 material produced that is of an intermediate composition. These have to be blended with other product.

Glazes for ceramic tiles have several functions. They impart an aesthetically-pleasing aspect, give the porous ceramic body a non-porous coating, give adequate chemical durability, give mechanical durability such as hardness and abrasion
30 resistance, and give slip resistance.

Not all of these benefits are required for all tiles. For example, mechanical durability and slip resistance are not important for wall tiles.

Current glaze recipes vary widely depending on the tile type. In general, as firing temperatures increase the proportion of frit required in the tile glaze decreases and the proportion of raw materials increases. (The proportion of boron in the frit also decreases with increasing firing temperature). Firing temperature increases in the order double-fired wall tiles, red body single-fired wall tiles, white body single-fired wall tiles, red body single-fired floor tiles, white body single-fired floor tiles, porcelain tiles. The maximum firing temperature used for tiles is around 1180-1220°C for porcelain tiles.

Nearly all glazes are applied wet to the ceramic tile surface, so they are usually produced from frits and raw materials through a wet grinding route. This is normally done in a ball mill, as the size of as-quenched frit particles is too large to allow bead milling. Some sanitaryware glazes are produced by bead milling as in this case all of the raw materials are in powder form.

Glaze is applied by any of a variety of automated methods that may be by spray, spinning disc, rubber roller or waterfall (bell). The most common method is the waterfall or bell method, where tiles move under a curtain of glaze created by flowing the glaze down the outer surface of a metal bell.

The most modern tile technology is single fast firing, in which the ceramic tile body and glaze are fired simultaneously. Typical cycles are well under one hour in length, from cold to cold, with only a few minutes at maximum temperature. Slightly older technology is double fast firing, in which the tile body is fired once before the glaze is applied, and the body/glaze combination is then fired a second time. This technology is less energy and labour-efficient than single firing and hence has been in decline since the development of single firing.

Frits are used in glazes to render the desired soluble elements sodium, potassium and boron insoluble in water. They need to be insoluble since soluble elements will migrate during drying processes that give rise to glaze defects as well as the possibility of effluent problems as they would be present in wastewaters. The

frit also ensures that the melting process commences at an early stage, that is before the glaze firing process itself. This ensures that high gloss in the glaze firing process is easily obtained.

Alternatives to frits have been sought. These must exhibit essentially the same properties as a frit to make them useful in glaze compositions. The material must be low in solubility, in particular boron solubility. If not, it will not be as desirable as a frit as defects in the glaze would likely result as well as soluble boron being unwanted for effluent reasons. It must also give a good glaze result on firing and must not be too refractory to melt during the glaze firing process.

Glazes that do not contain frits are known. A Kartal in cfi/Ber. DKG 79 (2002) No. 3, describes methods for replacing frits for floor tile glazes with a calcined natural boron compound like colemanite. The calcined colemanite is also recommended as a partial replacement of frit for wall tile glazes, particularly for single fired wall tiles. However the composition obtained according to this reference has an aqueous solubility of boron that is significantly higher than a frit and thus limits the use of such compositions.

JP 57027942 describes a glaze comprising commercial waste glass with the addition of ulexite so as to give a slurry. Ulexite is a mineral comprising 5-10 wt% sodium oxide, 10-20 wt% calcium oxide and 40-50 wt% boric oxide.

According to a first aspect of the present invention there is provided a boron-containing composition for use in glaze production, which composition is obtainable by a process which comprises heating to a temperature sufficiently high that calcination occurs but insufficient for formation of a homogeneous melt, suitably to a temperature of 750 to 1300°C, a mixture comprising components capable, under the conditions of heating, of forming the oxides B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O and optionally CaO in proportions such that the relative percentages by weight of the said oxides, based on the total weight of the said oxides, is as follows:

10 to 18 % B_2O_3

40 to 65 % SiO_2

17 to 32% Al_2O_3

6

4 to 9 % Na_2O , and

0 to 10 % CaO .

The boron-containing compositions according to the invention can be used in frit-free glaze compositions to provide boron-containing glazes with low boron solubility for general use in glazing compositions.

The boron-containing compositions according to the invention can be used in frit-free glaze compositions having excellent gloss and durability meeting the requirements of traditional glaze compositions.

The boron-containing compositions according to the invention can be used in the glazing of ceramic articles with frit-free glaze compositions that meet the criteria of conventional frit-containing glaze compositions.

The boron-containing compositions according to the invention can be used in total or partial replacement of frits in glaze compositions.

It has surprisingly been found that the boron-containing compositions according to the invention can be used in frit-free glaze compositions which provide glazes having a boron solubility as low as that of boron-containing frits and much lower than previously described frit-free compositions.

According to a second aspect of the invention, there is provided a glaze composition, suitably a frit-free or boron-free frit containing glaze composition, containing a boron-containing composition according to the invention.

According to another aspect of the invention, there is provided the use of a boron-containing composition according to the invention in a glaze composition, suitably a frit-free or boron-free frit-containing glaze composition.

According to a further aspect of the invention, there is provided a process for preparing a boron-containing composition for use in a glaze composition, which process comprises

heating, to a temperature sufficiently high that calcination occurs but insufficient for formation of a homogeneous melt, suitably to a temperature of 750 to 1300°C, a composition in particulate form comprising a mixture of components

7

capable, under the conditions of heating, of yielding the oxides B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , and optionally CaO in proportions such that the relative percentages by weight of the said oxides, based on the total weight of the said oxides, is as follows:

10 to 18 % B_2O_3

5 40 to 65 % SiO_2

17 to 32% Al_2O_3

4 to 9 % Na_2O and

0 to 10 % CaO , and

then comminuting the resulting composition.

10 According to a yet further aspect of the invention there is provided a method of glazing a ceramic article which method comprises applying to a surface of the ceramic article a glaze composition according to the invention, and firing the ceramic article.

The invention also provides a ceramic article glazed by the method according
15 to the invention.

The raw materials do not form an homogeneous melt on heating. This in particular contrasts with the production of frits which involve melting to form homogeneous glasses. Accordingly the boron-containing compositions according to the present invention can be manufactured at lower temperatures, and thus at less
20 cost, than frits.

Further, problems associated with boron emissions from frit furnaces may be substantially eliminated according to the invention. The calcination temperature may be typically 500°C lower than a typical frit fusion temperature, and the calcination time is around 70% shorter than that for frit manufacture. This gives a very
25 significant reduction in the energy required to produce a ceramic glaze without affecting the energy required to fire the glaze, i.e. the glazing process is essentially the same for both conventional frit-containing glazes and those according to the invention.

The cost of glazes containing the compositions according to the invention is typically lower than for conventional fritted glazes. This is because the amount of the calcined composition in the glaze is generally lower than the amount of frit required in conventional glazes. The overall cost of the calcined composition may also be lower than the cost of a frit, depending on the composition of the frit.

Raw materials used according to the present invention form B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O and optionally CaO under the calcinations conditions. Most suitably there may be used a mixture of sodium borate which acts as a source of B_2O_3 and Na_2O , kaolin, which acts as a source of Al_2O_3 and SiO_2 , quartz, which acts a source of SiO_2 , and optionally wollastonite, which acts as a source of CaO .

The preferred proportions of these raw materials, by weight, based on the total weight of these ingredients, are as follows:

	Preferred Range	Particularly Preferred
Sodium borate	10 – 30%	20%
Quartz	20 – 30%	25%
Kaolin	40 – 50%	45%
Wollastonite	7.5 – 15%	10%

Other materials may be used to obtain the desired oxide content of the boron-containing compositions as may be useful for certain applications.

Each of the ingredients of the composition serves particular functions.

Boron gives a strong fluxing action in the calcination process and in the glaze firing process. The boron compound must be used in powder form in order to obtain good mixing before calcination. Of the sodium borates, sodium tetraborate pentahydrate (borax pentahydrate), commercially available under the brand name Neobor[®], is preferred. Borax decahydrate can also be used but is not as cost-effective as borax pentahydrate. Non-sodium borates such as boric acid, boric oxide and colemanite are free from sodium oxide and hence not as suitable for this

application as sodium borates unless they are augmented with sodium from an alternative source that on heating will be equivalent to the desired oxide definition. A suitable such material is soda ash. The mineral ulexite is a sodium-calcium borate and is suitable for use, but again it is less cost effective than borax pentahydrate.

- 5 Silica (SiO_2) gives some glassy phase during calcination by reaction with the borate and any wollastonite. If silica is not employed then the resulting composition would have a desired low water solubility, although it would be too refractory for use as a glaze constituent. The particle size of the preferred quartz is important. If it is too large it does not react sufficiently during calcination, which gives rise to
- 10 undissolved quartz particles in the calcined compositions. These in turn give rise to low glaze gloss since they do not dissolve in the glaze during firing. The preferred particle size for quartz as used in this invention is <400 mesh (D_{50} 11 μm) e.g. Millisil C400 from Sifrac, Paris. Alternatives to quartz are other finely ground materials rich in silica but they should suitably also be low in iron, titanium and other
- 15 colouring oxides to minimise colouring of the final glaze. These may be, for example, feldspar, feldspathic sand or waste materials such as ground float or container glass cullet (transparent, not coloured).

- Kaolin is the preferred material to provide alumina (Al_2O_3) to impart low water solubility to the boron-containing compositions of the invention. It also
- 20 supplies part of the SiO_2 component. Without it the water solubility of the compositions would be usually significantly higher than a ceramic frit thus rendering them unsuitable for glaze applications. The quality of the kaolin (proportion of colouring oxides present as impurities) is important and must be high, in order to minimise yellowing of the glaze. Kaolin is used as a powder. The principal function
- 25 of kaolin is to provide Al_2O_3 but there are suitable alternatives being other powdered materials rich in Al_2O_3 and low in iron, titanium and other colouring oxides to minimise undesired colouring in the finished glaze. These are, for example feldspar, kyanite / andalusite / sillimanite (all $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), mullite ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), calcined alumina (Al_2O_3), and alumina trihydrate ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

- 30 In general, kaolin gives good results and is the most economical way to add alumina. However all kaolins, no matter how "clean" and high in quality, contain

10

some colouring oxides as impurities such as Fe_2O_3 and TiO_2 . The oxides can impart a slight yellow colour to some glazes formulated with the calcined material, reducing the glaze quality. In such cases, when it is necessary to partially or wholly replace kaolin in the formulation with alumina, thus avoiding the addition of colouring oxides, additional quartz will be required. This has an impact on the raw materials cost, which increases.

Wollastonite provides a preferred source of calcium oxide (CaO) to react with borate and quartz in a glassy phase. The presence of CaO has a marked effect on the calcination temperature, reducing it by around 100°C . It also reduces the refractoriness of the calcined borate when it is used in a glaze, resulting in a higher gloss. Other forms of CaO for example burnt lime (CaO), calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and limestone (CaCO_3) may be used but are less suitable as they give rise to gas emissions during the calcination process. Wollastonite is typically used as a powder having a particle size of less than $75\mu\text{m}$.

The heating of the raw materials is to a temperature sufficiently high to achieve calcination, whereby water and carbon dioxide are driven off. The temperature however is not so high as to result in the mixture becoming molten. The mixed raw materials, in finely divided form, are typically heated to a temperature of 750 to 1300°C , preferably 1050 to 1250°C , for typically 90 minutes. In the event that temperatures towards the higher end of the range may be used, shorter heating times may be employed. Under the heating conditions there may be some interaction between the oxides formed and the product may be generally partly crystalline and partly glassy. The nature of this interaction is however not fully understood.

The boron-containing compositions according to the invention are prepared by heating to a temperature sufficiently high that calcination occurs but insufficient for formation of a homogenous melt, suitably to a temperature of 750 to 1300°C . This gives a material which has a boron solubility as low as that of a boron-containing frit, which is surprising since full melting of the composition is not used, and it is generally accepted that to render boron insoluble it is necessary to fully melt a boron-containing frit or glass composition.

22

The preparation method for the composition according to the invention makes deliberate use of a low temperature eutectic in the $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system (see G. W. Morey, J. Soc. Glass. Tech., 35, 270 (1951), the content of which is incorporated herein by reference).

- 5 The eutectic occurs at a temperature of 577°C , and when heating mixtures containing Na_2O , B_2O_3 and SiO_2 reaction will start at this temperature, forming some glassy material. On further heating the glassy material will start to dissolve some Al_2O_3 from the other raw materials which will increase its durability, in other words decrease its solubility in water. This is the mechanism through which the boron-
- 10 containing compositions according to the invention are produced with a low solubility of boron. It is nevertheless surprising that the boron solubility is as low as has been measured.

- Typically the boron-containing glaze components of the invention may be made by first dry mixing the finely divided raw materials. Water is added slowly
- 15 until the materials form a crumb. The crumb is dried at 100°C until all water has been removed. For small-scale production, calcination may be carried out by placing the dried crumb in a suitable receptacle, such as a fireclay crucible, and firing it in a furnace, typically an electric muffle furnace. A typical heating cycle is 10°C per minute up to the selected temperature, of generally 1050 to 1250°C . It is held at this
- 20 temperature for approximately 90 minutes and then allowed to cool naturally on switching off the furnace to complete the calcination step.

After the heat treatment the material is removed from the receptacle and crushed carefully. In view of the hardness of the material, it is protected from any metal parts to avoid contamination that may lead to glaze defects.

- 25 The appearance of the material obtained is distinct from a ceramic frit. A ceramic frit is nearly always transparent, often with a slight blue or green tinge due to the presence of some colouring impurities. The material according to the invention is opaque, typically a creamy-white colour, sometimes with a pink tinge (depending on the composition).

For large-scale preparations, the raw materials are granulated with water but then calcined by suitable means such as a continuous rotary calciner. This method ensures that the particles do not adhere to each other during calcination, thus removing the need for a crushing step before comminution.

5 Preferred boron-containing glaze components according to the invention comprise the following by weight:

		Preferred	Particularly preferred
	(i) SiO ₂	50 – 65%	60.5%
	(ii) Al ₂ O ₃	17 – 24%	19%
10	(iii) B ₂ O ₃	10 – 13%	10.5%
	(iv) CaO	4 – 7%	5%
	(v) Na ₂ O	5 – 7%	5%

15 The balance is generally made up of impurities comprising less than 1% of any of Fe₂O₃, MgO, K₂O and TiO₂, and less than 0.1% of ZrO₂, BaO, PbO, P₂O₅ and SrO of the total composition.

The boron-containing compositions according to the present invention may be used in frit-free glaze compositions. Alternatively the glaze compositions according to the present invention may contain frits, particularly boron-free frits, in addition to the boron-containing glaze compositions according to the present invention.

Glazes according to the present invention normally comprise the glaze component according to the present invention, an optional frit component, clay and all other minor amounts of additives, dispersed in water forming a slurry.

25 Typically, for glazing, a glaze composition according to the invention in the form of a slurry, having a solids content of between 65 and 70%, is coated on a pressed and dried green body, and the coated ceramic body is fired at a temperature of between 1100 and 1200°C. Ceramic bodies which may be glazed according to the present invention include wall tiles and floor tiles and these may be, according to the composition of the glazed used, be provided with a glossy, matt or satin appearance.

The glaze compositions of the invention can also be applied to engobes. An engobe is an opaque coating that is often applied to the tile body before glazing. Its function is to mask the tile body, for example, when it is produced using red clay. Engobes conventionally contain frits and raw materials but the frit content is typically much lower than in a glaze.

It is possible to produce a range of glazes for floor tiles for example, with a single boron-containing composition according to the invention. This is achieved by modifying the proportions of the other ingredients used in the glaze. This is not possible to the same degree with frits. Hence, it is possible to replace some or many frit compositions with a single composition according to the invention.

The visual appearances of glazes achieved with the composition according to the present invention are very similar to those achieved with conventional frit-based glazes.

The invention is illustrated further by reference to the following examples:

Example 1

Finely divided sodium tetrahydrate pentahydrate (Neobor ex Borax Europe Limited 80g), quartz (100g), kaolin (180g) and wollastonite (40g) were dry mixed in a small mixer stirred at low speed. Water was added slowly through a syringe until the mixture formed a crumb. The crumb was heated at 100°C until it was completely dry. The dried product was transferred to a fireclay crucible and placed in an electric muffle furnace. The furnace was heated at a rate of 10°C per minute up to a maximum of 1050°C where the temperature was held for 90 minutes. The furnace was then switched off and the crucible was allowed to cool to ambient temperature in the furnace.

The product was removed, wrapped in a plastic film and broken up with a hammer.

The resulting composition was opaque with a creamy-white colour and in particulate form.

Examples 2 - 4

The method of Example 1 was followed using raw material mixtures having the following compositions, and conditions:

14

Example	Neobor (g)	Quartz (g)	Kaolin (g)	Wollastonite (g)	Temperature (°C)
2	104	58	188	50	1050
3	120		280		1250
4	100	80	220		1150

The resulting compositions were similar in appearance to those of Example 1.

The proportions of the raw materials used in Examples 1 to 4 were such that the percentages by weight of the oxides formed were as follows.

Example	B ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)
1	10.5	60.5	19	5	5
2	13	51	20	6.6	7
3	17	41	31	8	-
4	13	54	24	6.6	-

5

The remainder to 100% in each case was made up of impurities.

Examples 5 – 14

The compositions obtained in Example 1 to 4 were formulated into glaze compositions which were applied to ceramic wall tiles and fired.

10

Glaze characterisation tests were then carried out.

Comparative tests using conventional frit-containing glaze compositions were carried out in each of Examples 5 to 11. The comparative results demonstrate that the glazes according to the invention are substantially identical in visual appearance to conventional glazes containing boron frits. Additionally, their other properties

15

such as durability, are essentially the same thus making them very suitable alternatives for use on ceramic substrates such as tiles and other ceramics.

The conditions of the glazing method and characterisation tests were as follows:

Glazing method

Formulation of Glaze composition

The ingredients were milled in a laboratory fast jar mill, using alumina grinding balls. The wet method was used (with water) using a slurry solids content of 70%. In addition, the glaze contained a carboxymethylcellulose binder and a sodium tripolyphosphate deflocculant, both of which were added to the water before milling at 0.3% relative to the glaze solids. The glaze was milled until there was less than 1% residue on a standard 40µm sieve.

Application

The glaze composition was applied to ceramic wall tiles using a modified paint film applicator. The applicator had a 0.6mm wide slot through which the glaze flowed. The applicator speed and slot width were selected to ensure a glaze deposit dry weight in g/m² similar to those in industrial applications. Typically 600 to 800 g/m² was obtained.

Firing

Glaze firing was carried out in an electric laboratory furnace, using a heating and cooling rate of 25°C per minute, with 6 minutes at maximum temperature.

Glaze characterisation tests

Glaze colour

This was measured using a spectrophotometer and the CIElab coordinate system.

In the results:

	'L'	=	white/black
	100	=	white
25	'a'	=	red/green, positive = red
	'b'	=	yellow/blue, positive = yellow

Gloss

Gloss was measured using a 60° gloss meter.

Glaze sealing temperature

This is the temperature above which the glaze is not gas permeable. It is important as if the sealing temperature is too low, glaze defects can result due to trapped gas. Sealing temperature was measured by firing the glaze as normal, but by

27

varying the maximum temperature in 10°C intervals. The fired glazes were examined using a dye penetration test to determine whether they were sealed. In this way the sealing temperature can be specified as a 10°C range.

Heating microscope parameters

5 Sintering, softening, sphere, half-sphere and fusion point were all measured using a heating microscope. The sample was prepared from milled and dried glaze, by pressing in a small manual die. A drop of water was used to bind the sample, which was in the form of a cylinder 3mm in height and 2mm in diameter. The sample was introduced into the microscope, heated at a constant rate (typically 25°C
10 per minute), and images were recorded in silhouette by a computer. At the end of the heating cycle the images were automatically processed using image analysis, to determine the five parameters.

Chemical reactivity/durability

These tests were done in accordance with standard UNE-EN ISO 10545-13.1.

15 The surface of the glaze tile was wiped with acid or alkali solution and marked (with permanent marker or pencil). It was then observed whether removal of the marking left any visible effect.

GHB - indicates there are no visible effects when a permanent marker has been used

20 GHA - indicated there are no visible effects when a pencil has been used.

Example 5

Glaze compositions were prepared from the specified ingredients and applied to wall tiles having an engobe and fired at 1100°C to provide a matt finish. Heating microscope and chemical reactivity/durability tests as well as gloss and colour
25 measurements were carried out.

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to invention (g)
Kaolin	8	8
Product of Example 1		28.6
Soda feldspar	30	30
Wollastonite		41.4

17

Conventional boron frit	70	
Total	108	108

The results of the glaze characterisation tests were as follows:

Glaze colour and gloss		
L	92.3	91.1
a	-0.49	-0.74
b	5.18	6.53
Gloss (%)	51	16

Heating microscope properties		
Start of contraction (°C)	860	955
End of contraction (°C)	1020	1100
Softening point (°C)	1115	1125
Sphere point (°C)	1130	1150
Half sphere point (°C)	1170	1180
Fusion point (°C)	1205	1210

Chemical reactivity		
Hydrochloric acid 18%	GHB	GHB
Lactic acid 5%	GHA	GHB
Potassium hydroxide 100g/l	GHA	GHA

5

Example 6

Glaze compositions were prepared from the specified ingredients, applied to red body floor tiles (with and without engobe), and fired at 1140°C. The resulting glazes had a glossy finish.

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	7	8

18

Product of Example 1		30
Quartz	19	
Zinc oxide		5
Zircosil 5*	10	8
Nepheline syenite	9	
Soda feldspar	17	57
Conventional boron frit	38	
Total	100	108

* Zircosil 5 is a zircon opacifier ex-Johnson Matthey.

The results of the glaze characterisation tests were as follows:

Glaze colour and gloss		
Tile without engobe		
L	85.6	84.5
a	-0.01	-0.41
b	-0.76	0.06
Gloss (%)	68	78
Tile with engobe		
L	91.9	91.0
a	-0.23	-0.70
b	1.75	3.56
Gloss (%)	63	84

Example 7

5 Glaze compositions were prepared from the specified ingredients, applied to red body floor tiles (without engobe), and fired at 1140°C. The resulting glazes had a satin finish.

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	8	8
Product of Example 1		30
Wollastonite		14

19

Zinc oxide		10
Alumina		8
Nepheline syenite	9	
Soda feldspar	12	38
Conventional boron frit	70	
Total	99	108

Glaze colour and gloss		
L	74.0	67.9
a	0.61	0.87
b	2.09	3.58
Gloss (%)	14	10

Example 8

5 Glaze compositions were prepared from the specified ingredients, applied to red body floor tiles (with and without engobe), and fired at 1140°C. The resulting glazes had a matt finish.

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	5	8
Product of Example 1		30
Quartz	4	
Zinc oxide	2	
Alumina	12	
Zircosil 5	7	3
Nepheline syenite	12	
Soda feldspar	14	67
Wollastonite	19	
Conventional boron frit	24	
Total	99	108

The results of the glaze characterisation tests were as follows:

Glaze colour and gloss		
Tile without engobe		
L	76.5	75.5
a	0.05	0.85
b	0.76	1.68
Gloss (%)	4	4
Tile with engobe		
L	89.6	88.0
a	0.82	-1.01
b	2.39	4.66
Gloss (%)	8	3

Example 9

Glaze compositions were prepared from the specified ingredients, applied to porcelain tiles (with and without engobe), and fired at 1180°C. The resulting glazes had a glossy finish.

5

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	6	8
Product of Example 1		30
Quartz	16	
Zinc oxide	0.5	
Alumina	4	
Zircosil 5	9	3
Soda feldspar		67
Conventional boron frit	64	
Total	99.5	108

The results of the glaze characterisation tests were as follows:

Glaze colour and gloss		
------------------------	--	--

21

Tile without engobe		
L	88.4	88.2
a	0.32	0.06
b	3.77	4.13
Gloss (%)	93	94
Tile with engobe		
L	93.3	91.4
a	0.46	0.40
b	3.15	3.16
Gloss (%)	95	94

Example 10

Glaze compositions were prepared from the specified ingredients, applied to porcelain tiles (with and without engobe), and fired at 1180°C. The resulting glazes

5 had a satin finish.

Ingredients	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	6	8
Product of Example 1		30
Zinc oxide		6
Alumina	3	6
Zircosil 5		3
Soda feldspar	9	45
Wollastonite		10
Conventional boron frit	72	
Total	100	108

The results of the glaze characterisation tests were as follows:

Glaze colour and gloss		
Tile without engobe		
L	85.2	85.5

22

a	0.42	0.23
b	6.92	7.42
Gloss (%)	11	17
Tile with engobe		
L	92.0	91.3
a	-0.43	0.37
b	3.61	4.7
Gloss (%)	10	15

Example 11

Glaze compositions were prepared from the specified ingredients, applied to porcelain tiles (without engobe), and fired at 1180°C. The resulting glazes had a matt finish.

5

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	5	8
Product of Example 1		30
Quartz	4	
Zinc oxide	2	
Alumina	12	3
Zircosil 5	7	7
Nepheline syenite	12	
Soda feldspar	14	50
Wollastonite	19	10
Conventional boron frit	24	
Total	99	108

The results of the glaze characterisation tests were as follows:

Glaze colour and gloss		
L	85.9	88.0
a	0.08	0.07
b	5.92	5.02

23

Gloss (%)	7	14
-----------	---	----

Example 12

Six different glaze compositions were prepared using the product of Example 2 using the ingredients specified below.

5 Each glaze composition was applied to a wall tile, fired at two different firing temperatures as specified below and the gloss levels measured.

Ingredient	Glaze formulation (g)					
Product of Example 2	92	73.6	73.6	82.8	82.8	82.8
Spodumene		18.4				
Quartz			18.4			
Zinc oxide				9.2		
Alumina					9.2	
Zircosil 5						9.2
Kaolin	8	8	8	8	8	8
Gloss @ 1180°C	89	91	76	95	91	92
Gloss @ 1100°C	83	81	77	95	85	90

These results show that the product of Example 2 can be used to easily produce glazes with a range of gloss levels.

10 Example 13

This example compares a conventional boron-containing frit containing glaze composition with a boron free frit containing glaze composition according to the invention.

15 The boron-free frit used was made by conventional means from the following raw materials (% by weight):

BaCO ₃	5.8
CaCO ₃	25.4

35

	24
KNO ₃	6.0
Quartz	53.8
ZnO	8.9

The resulting boron-free frit had an oxide composition (% by weight) as follows:

BaO	5.3
CaO	16.8
K ₂ O	3.4
SiO ₂	63.4
ZnO	10.6

Small amounts of impurities making up the last 0.5% were derived from Al₂O₃, MgO, Na₂O and SrO.

5 Glaze compositions having the compositions below were applied to wall tiles (without engobe), and fired at 1100-1120°C. High gloss transparent glazes were obtained.

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	8	8
Product of Example 3		18.5
Boron-free frit		73.5
Conventional boron frit	92	
Total	100	100

The results of the glaze characterisation tests carried out were as follows:

Glaze colour and gloss		
L	89.5	89.1
a	-0.51	-0.62
b	3.58	2.81
Gloss @ 1120°C (%)	98	97

10

Glaze sealing temperature		
---------------------------	--	--

25

Sealing temperature (°C)	940-950°C	940-950°C
--------------------------	-----------	-----------

Heating microscope properties		
Start of contraction (°C)	820	820
End of contraction (°C)	970	1070
Softening point (°C)	1030	1080
Sphere point (°C)	1100	1120
Half sphere point (°C)	1240	1210
Fusion point (°C)	1270	1260

The results show that, although the melting behaviour shown by the heating microscope was different, the fired result for the glaze according to the invention was very similar to that of the conventional one in terms of gloss and colour.

The product of Example 3 has also been used without frit to produce a matt glaze for porcelain tiles fired at 1180°C. Though in view of its relatively high melting temperature, it is generally suitable for use in fritted glazes or for matt glazes to be fired at higher temperatures i.e. 1180°C or above.

Example 14

The example also comprises a conventional boron-containing frit containing glaze composition with a boron-free frit containing glaze composition according to the invention based here on the product of Example 4.

The boron-free frit used was made by conventional means from the following raw materials (% by weight):

BaCO ₃	6.2
CaCO ₃	26.6
KNO ₃	6.5
Quartz	51.3
ZnO	9.4

The resulting boron-free frit had an oxide composition (% by weight) as follows:

34

26

BaO	5.7
CaO	17.8
K ₂ O	3.7
SiO ₂	61.0
ZnO	11.3.

Small amounts of impurities making up the last 0.5% were derived from Al₂O₃, MgO, Na₂O and SrO.

Glaze compositions having the composition below are applied to wall tiles (without engobe) and fired at 1100 - 1120°C. High gloss transparent glazes were

5 obtained.

Ingredient	Conventional glaze (comparative) (g)	Glaze according to the invention (g)
Kaolin	8	8
Product of Example 4		23.2
Boron-free frit		68.8
Conventional boron frit	92	
Total	100	100

The resulting of the glaze characterisation tests carried out were as follows

Glaze gloss		
Gloss at 1100°C (%)	98	91

Glaze sealing temperature		
Sealing temperature (°C)	940-950°C	900-910°C

Heating microscope properties		
Start of contraction (°C)	820	770
End of contraction (°C)	970	970
Softening point (°C)	1030	Irregular shape
Sphere point (°C)	1100	1150

27

Half sphere point (°C)	1240	1180
Fusion point (°C)	1270	1200

The results show that product of Example 4 was inferior to that of Example 3 in terms of glaze appearance. The glaze composition did, however, exhibit similar properties to tiles coated with a conventional glaze.

29

CLAIMS

1. A boron-containing composition for use in glaze production, which composition is obtainable by a process which comprises heating to a temperature sufficiently high that calcination occurs but insufficient for the formation of a homogeneous melt a mixture comprising components capable, under the conditions of heating, of forming the oxides B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O and optionally CaO in proportions such that the relative percentages by weight of the said oxides, based on the total weight of the said oxides, are as follows:

10 10 to 18 % B_2O_3
 40 to 65 % SiO_2
 17 to 32% Al_2O_3
 4 to 9 % Na_2O , and
 0 to 10 % CaO .

15 2. A composition according to claim 1, in which the said proportions of the said oxides are as follows:

 10 to 13 % B_2O_3
 50 to 65 % SiO_2
 17 to 24% Al_2O_3
20 5 to 7 % Na_2O , and
 4 to 7 % CaO .

3. A composition according to claim 1 or 2, in which there are used as starting materials, by weight, based on the total weight of these ingredients:

	Sodium borate	10 – 30 %
25	Quartz	20 – 30 %
	Kaolin	30 – 50 %
	Wollastonite	7.5 – 15 %.

4. A composition according to any one of the preceding claims, in which the said mixture is heated to 1050 to 1250°C.

30 5. A process for preparing a boron-containing composition for use in a glaze composition, which process comprises

29

heating to a temperature sufficiently high that calcination occurs but insufficient for the formation of a homogeneous melt a composition in particulate form comprising a mixture of components capable, under the conditions of heating, of yielding the oxides B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, and optionally CaO in proportions such that the relative percentages by weight of the said oxides, based on the total weight of the said oxides, are as follows:

- 10 to 18 % B₂O₃
- 40 to 65 % SiO₂
- 17 to 32% Al₂O₃
- 4 to 9 % Na₂O and
- 0 to 10 % CaO, and

then, comminuting the resulting composition.

6. A process according to claim 5, in which the said proportions of the said oxides are as follows:

- 10 to 13 % B₂O₃
- 50 to 65 % SiO₂
- 17 to 24% Al₂O₃
- 5 to 7 % Na₂O, and
- 4 to 7 % CaO.

7. A process according to claim 5 or 6, in which there are used as starting materials, by weight, based on the total weight of these ingredients:

- | | |
|---------------|-------------|
| Sodium borate | 10 – 30 % |
| Quartz | 20 – 30 % |
| Kaolin | 30 – 50 % |
| Wollastonite | 7.5 – 15 %. |

8. A process according to any one of claims 5 to 7, in which the said mixture is heated to 1050 to 1250°C.

9. A boron-containing composition for use in glaze production prepared by the process claimed in any one of claims 5 to 8.

10. A glaze composition which comprises a boron-containing composition as claimed in any one of claims 1 to 4 and 9.

30

11. A glaze composition according to claim 10, which also contains boron-free frit.

12. Use of a boron-containing composition as claimed in any one of claims 1 to 4 and 9 in a glaze composition.

5 13. A method of glazing a ceramic article which method comprise applying to the surface of the ceramic article a glaze composition as claimed in claim 10 or 11, and firing the ceramic article.

14. A ceramic article glazed by the method claimed in claim 13.

COMPOSICIONES DE VIDRIADO

Esta invención se refiere a composiciones que contienen boro para su uso en composiciones de vidriado, típicamente para la aplicación en cerámica, particularmente en mosaicos de cerámica, su preparación y las composiciones de vidriado que las contienen.

La tecnología de vidriado de cerámica ha existido durante cientos de años. Los productos que actualmente se vidrian incluyen loza cerámica, muebles de baño de cerámica, productos pesados de arcilla tales como tejas para techos y ladrillos, mosaicos de cerámica para paredes y pisos. Generalmente, los vidriados comprenden una o más fritas de vidrio como componente principal, con otras materias primas tales como arcilla, en un medio acuoso. El uso de la frita en vidriados, está dominada por los mosaicos para paredes y pisos, que probablemente suman más del 95% de todas las fritas de cerámica producidas globalmente en la actualidad.

Los vidriados para lozas, arcilla pesada, y mosaicos para paredes y pisos, típicamente contienen frita. Sin embargo, los vidriados para muebles sanitarios no lo hacen y usualmente se componen solamente de materias primas tales como arcilla y otros minerales y químicos refinados, todos los cuales son insolubles en agua.

Durante largo tiempo se ha reconocido al boro como un componente importante de las composiciones de

vidriado. Con la tecnología convencional, sólo es posible incorporar el boro en los vidriados mediante la inclusión en una frita, para hacerlo insoluble. El boro como óxido de boro tiene muchas funciones benéficas en vidriados de
5 cerámica cuando se añade como una frita. Por ejemplo, es un flujo que no aumenta la expansión térmica y mejora la durabilidad química. El óxido bórico también es un constituyente valioso del vidriado para eliminar la necesidad del peligroso óxido de plomo en los vidriados.

10 La intensidad de uso del óxido bórico en vidriados depende del uso del vidriado. En general, a mayor temperatura de cocción para el vidriado, menor contenido se requiere de óxido bórico. En los mosaicos de cerámica, el óxido bórico permanece como un constituyente esencial en
15 prácticamente todos los tipos de mosaico ya sean para paredes, pisos, porosos o vitrificados. Una excepción son los mosaicos de porcelana, ya que la alta temperatura de cocción niega la necesidad del boro en la frita y las fritas libres de boro están comercialmente disponibles para
20 esta aplicación.

Las fritas usualmente se preparan sobre una base continua, alimentando por tornillo la partida de materia prima, mezclada en seco en la proporción apropiada de la composición, en un horno en el que la mezcla es fundida
25 sometiéndola a cocción seguida por enfriamiento rápido en agua para obtener un vidrio. El vidrio es secado y molido en partículas finas, para formar una frita de vidrio.

El horno comprende una caja refractaria soportada en separadores, típicamente con un único quemador de gas en un extremo y la materia prima alimentada en el otro. El escape está normalmente en el extremo opuesto al de alimentación de la materia prima. Las dimensiones del horno son pequeñas en comparación con un horno de vidrio, las áreas típicas con de 10 a 12 m². Una alternativa para un quemador único es el tener varios quemadores pequeños a lo largo de los lados del horno. El revestimiento refractario es de circonia/aluminio fusionados y debe ser reemplazado cada pocos años.

El sistema de combustión es normalmente encendido por aire/gas u oxi/gas. Para el aire/gas la eficiencia térmica es baja, de modo que el consumo de energía es alto. El costo de energía no es necesariamente más alto debido al costo del oxígeno, para el encendido de oxi/gas.

El consumo de energía depende del tipo de horno (del sistema de combustión y del sistema de recuperación de calor, si los hay) y del tipo de frita. Los valores típicos son de 290 Nm³ de gas por tonelada de frita para el aire/gas y de 190 Nm³ de gas por tonelada de frita para el encendido de oxi/gas. Esto es equivalente a 3.2 y 2.1 MWh por tonelada de frita.

El horno emite especies tanto de polvo como volátiles. Ambas se capturan en un filtro de bolsa que opera a alrededor de 200°C. Los volátiles se condensan al enfriar y pueden ser capturados con el polvo. Las emisiones

de polvo son materiales del lote que están incluidos en los gases de combustión, y pueden tener una proporción de la composición. Las especies volátiles son principalmente boratos, que son volátiles por arriba de 1200°C, especialmente en una atmósfera húmeda. El material del filtro se recicla dentro del horno. Es usual tener un filtro por horno. Algunas plantas tienen una instalación para toda la planta, pero esto hace mucho más difícil el reciclado del polvo. Las alternativas a los filtros de bolsa son los precipitadores electrostáticos, pero estos no son populares.

El lote de materia prima para una frita se mezcla en seco y se transfiere a un silo antes del horno, por medio de un transportador neumático. Desde allí es alimentado por tornillo dentro del horno. La mezcla se amasa en un extremo del horno. La masa se mantiene constante controlando la velocidad de alimentación. Otros parámetros que se controlan, son la temperatura y la presión del horno. La temperatura de fusión es usualmente de 1450-1500°C. Cuando la mezcla se funde forma una capa delgada en el fondo del horno, de 2 a 10 cm de grosor, y fluye hacia abajo del horno donde sale sobre un vertedero o a través de una perforación en el piso del horno. Con frecuencia hay un quemador pequeño en este punto, para mantener baja la viscosidad.

La fusión se apaga en un baño de agua para producir un vidrio. El vidrio se extrae del baño por medio

de una banda vibratoria, se seca, se muele y se transfiere como una frita de vidrio a las instalaciones de almacenamiento adecuadas.

Las fritas tienen composiciones muy diferentes dependiendo del uso final deseado, aunque la mayoría de los productores de fritas de vidrio tienen una gama de productos muy similar. Los mosaicos se clasifican en cinco categorías, dependiendo de los materiales usados para hacer el cuerpo del mosaico, y de si el mosaico es un mosaico para pared o para piso. Dentro de cada una de las cinco categorías, hay diferentes tipos de frita disponibles para dar superficies transparente brillante, blanca brillante y mate, por ejemplo. Por lo tanto, el fabricante típico de fritas tiene una gama extensa de productos, tal vez alrededor de 50. De estos, probablemente diez fritas suman el 80% de sus salidas, que se destinan para mosaicos vidriados para paredes, y comprenden fritas que tienen composiciones similares. El resto, que suma el 20% del volumen, es para otras aplicaciones. Esto requiere muchas modificaciones a las formulaciones.

Hay numerosos elementos que son importantes para los productores de fritas, por ejemplo, en Europa. Hay una presión creciente sobre las emisiones de la planta, que pueden ser en forma ya sea de emisiones gaseosas de los escapes del horno o de emisiones acuosas del agua de apagado y lavado. Las especies particulares que están

involucradas son NO_x , CO_2 y B (gaseoso y acuoso), por ejemplo.

Los costos de producción son relativamente altos y necesitan reducirse para competir con los países de
5 costos bajos, como por ejemplo, reduciendo el consumo de energía.

También hay un deseo de aumentar la flexibilidad. Por ejemplo, típicamente, cada vez que hay un cambio de composición en la producción, hay cerca de 5 toneladas de
10 material producido que es de una composición intermedia. Este debe ser mezclado con otro producto.

Los vidriados para mosaicos de cerámica tienen varias funciones. Imparten un aspecto estético, dan al cuerpo poroso de la cerámica un recubrimiento no poroso,
15 dan durabilidad química adecuada, dan durabilidad mecánica tal como dureza y resistencia a la abrasión, y dan resistencia al resbalamiento.

No todos estos beneficios se requieren para todos los mosaicos. Por ejemplo, la durabilidad mecánica y la
20 resistencia al resbalamiento no son importantes en los mosaicos para paredes.

Las actuales recetas para vidriado varían ampliamente, dependiendo del tipo de mosaico. En general, a
25 medida que aumentan las temperaturas de cocción, disminuye la proporción de frita requerida en el vidriado del mosaico y aumenta la proporción de materias primas (la proporción

de boro en la frita también disminuye con el aumento de la temperatura de cocción). La temperatura de cocción aumenta en el orden de mosaicos para pared con doble cocción, mosaicos para pared de cuerpo rojo de una sola cocción, 5 mosaicos para pared de cuerpo blanco de una sola cocción, mosaicos para piso de cuerpo rojo de una sola cocción, mosaicos para piso de cuerpo blanco de una sola cocción, mosaicos de porcelana. La máxima temperatura de cocción que se usa para los mosaicos es de alrededor de 1180-1220°C, 10 para mosaicos de porcelana.

Prácticamente todos los vidriados se aplican húmedos a la superficie del mosaico de cerámica, de modo que son usualmente producidos a partir de fritas y de materias primas a través de una ruta de molido en húmedo. 15 Esto se hace normalmente en un molino de bolas, ya que el tamaño de las partículas de la frita, tal como se apaga, es demasiado grande para permitir un molino de vidrio. Algunos vidriados para equipamiento sanitario son producidos por molido de vidrio, ya que en este caso todas las materias 20 primas están en forma de polvo.

El vidriado se aplica por medio de cualquiera de una variedad de métodos automatizados que pueden ser por aspersión, disco giratorio, rodillo de caucho o cascada de agua (campana). El método más común es el método de caída 25 de agua o campana, en el cual los mosaicos se mueven bajo una cortina de vidriado creada por el flujo del vidriado

hacia abajo de la superficie exterior de una campana de metal.

La tecnología más moderna del mosaico es el cocimiento único rápido, en el cual el cuerpo del mosaico de cerámica y el vidriado se cuecen de manera simultánea. Los ciclos típicos están muy por debajo de una hora de duración, desde frío hasta frío, con sólo algunos minutos a la temperatura máxima. La tecnología ligeramente más vieja es la cocción doble rápida, en la cual el cuerpo del mosaico se cuece una vez antes de aplicar el vidriado, y la combinación de cuerpo/vidriado es entonces cocida una segunda vez. Esta tecnología es menos eficiente en términos de energía y trabajo que la cocción única y por lo tanto ha declinado desde el desarrollo de la cocción única.

Las fritas se usan en los vidriados para hacer que los elementos solubles deseados de sodio, potasio y boro se vuelvan insolubles en agua. Estos necesitan ser insolubles, ya que los elementos solubles migrarán durante el procedimiento de secado, lo que da lugar a los defectos del vidriado así como a la posibilidad de problemas del efluente, ya que podrían estar presentes en las aguas de desecho. La frita también asegura que el procedimiento de fusión comience en una etapa temprana, esto es, antes que el propio procedimiento de cocción del vidriado. Esto asegura que se obtendrá con facilidad un alto brillo en el procedimiento de cocción.

Se han buscado alternativas a las fritas. Estas deben mostrar esencialmente las mismas propiedades que una frita, para hacerlas útiles en las composiciones de vidriado. El material debe ser de solubilidad baja, en particular la solubilidad del boro. Si no, no será tan deseable como una frita, ya que igualmente podrían resultar defectos en el vidriado así como que el boro soluble fuera indeseable por razones del efluente. También debe dar un buen resultado de vidriado en la cocción y no debe ser demasiado refractario como para fundirse durante el procedimiento de cocción.

Se conocen vidriados que no contienen fritas. A. Kartal, en cfi/Ber. DKG 79 (2002) No. 3, describe métodos para reemplazar las fritas para los vidriados de mosaico para pisos, con un compuesto calcinado de boro natural como la colemanita. La colemanita calcinada también se recomienda como un reemplazo parcial de la frita para vidriados de los mosaicos para pared, particularmente para los mosaicos para pared de una sola cocción. Sin embargo, la composición obtenida de acuerdo con esta referencia tiene una solubilidad acuosa del boro que es significativamente más alta que una frita, y por lo tanto limita el uso de tales composiciones.

La Patente JP 57027942 describe un vidriado que comprende vidrio comercial de desperdicio con la adición de ulexita, para dar una mezcla aguada. La ulexita es un mineral que comprende de 5 a 10 % por peso de óxido de

sodio, 10 a 20% por peso de óxido de calcio y 40 a 50% por peso de óxido bórico.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que contiene boro para su uso en la producción de vidriado, composición que es obtenible por medio de un procedimiento que comprende el calentamiento a una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea, adecuadamente a una temperatura de 750 a 1300 °C, una mezcla que comprende componentes capaces, bajo las condiciones de calentamiento, de formar los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y opcionalmente CaO en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de los óxidos, basados en el peso total de los óxidos, son como sigue:

10 a 18 % B_2O_3
40 a 65 % SiO_2
17 a 32% Al_2O_3
4 a 9 % Na_2O , y
0 a 10 % CaO .

Las composiciones que contienen boro de acuerdo con la invención pueden usarse en composiciones de vidriado libres de frita para proporcionar vidriados que contienen boro con solubilidad baja del boro, para su uso general en las composiciones vidriadas.

Las composiciones que contienen boro de acuerdo con la invención se pueden usar en composiciones de

vidriados libres de frita, que tienen excelente brillo y durabilidad que cumplen con los requerimientos de las composiciones de los vidriados tradicionales.

Las composiciones que contienen boro de acuerdo con la invención se pueden usar en el vidriado de artículos de cerámica con composiciones de vidriado libres de frita que cumplen con los criterios de las composiciones convencionales de vidriado que contiene frita.

Las composiciones que contienen boro de acuerdo con la invención se pueden usar en el reemplazo parcial o total de las fritas en composiciones de vidriado.

Sorprendentemente, se ha encontrado que las composiciones que contienen boro de acuerdo con la invención se pueden usar en composiciones de vidriado libres de frita que proporcionan vidriados que tiene una solubilidad del boro tan baja como la de las fritas que contienen boro y mucho menor que la de las composiciones libres de frita previamente descritas.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una composición vidriada, adecuadamente una composición de vidriado libre de frita o que contiene frita libre de boro, que contiene una composición que contiene boro de acuerdo con la invención.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de una composición que contiene boro de acuerdo con la invención, en una composición de vidriado,

adecuadamente una composición de vidriado libre de frita o que contiene frita libre de boro.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición
5 que contiene boro para su uso en una composición de vidriado, procedimiento que comprende:

calentar, a una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea, adecuadamente a una
10 temperatura de 750 a 1300°C, una composición en forma de particulado que comprende una mezcla de componentes capaces, bajo las condiciones de calentamiento, de producir los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y opcionalmente CaO en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso
15 de los óxidos, basados en el peso total de los óxidos, son como sigue:

10 a 18 % B_2O_3
40 a 65 % SiO_2
17 a 32% Al_2O_3
20 4 a 9 % Na_2O , y
0 a 10 % CaO , y

luego triturar la composición resultante.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para vidriar un artículo de cerámica,
25 método que comprende aplicar a una superficie del artículo de cerámica una composición de vidriado de acuerdo con la invención, y cocer el artículo de cerámica.

La invención también proporciona un artículo de cerámica vidriado a través del método de acuerdo con la invención.

Las materias primas no forman una fusión
5 homogénea al calentarse. Esto contrasta en particular con la producción de fritas, que involucra la fusión para formar vidrios homogéneos. De acuerdo con ello, las composiciones que contienen boro de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse a temperaturas menores, y por
10 lo tanto a menores costos, que las fritas.

Además, los problemas asociados con las emisiones de boro de los hornos de frita pueden eliminarse sustancialmente de acuerdo con la invención. La temperatura de calcinación puede ser típicamente 500°C menor que la
15 temperatura típica de fusión de la frita, y el tiempo de calcinación es alrededor del 70% más corto que el de fabricación de la frita. Esto da una reducción muy significativa en la energía requerida para producir un vidriado de cerámica, sin afectar la energía requerida para
20 cocer el vidriado, esto es, el procedimiento de vidriado es esencialmente el mismo para ambos de los vidriados que contienen frita y los vidriados de acuerdo con la invención.

El costo de los vidriados que contienen las
25 composiciones de acuerdo con la invención es típicamente inferior al de los vidriados fritados convencionales. Esto es porque la cantidad de la composición calcinada en el

vidriado es generalmente menor que la cantidad de frita
requerida en los vidriados convencionales. El costo general
de la composición calcinada también puede ser menor que el
costo de una frita, dependiendo de la composición de la
5 frita.

Las materias primas usadas de acuerdo con la
presente invención forman B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y
opcionalmente CaO bajo las condiciones de calcinación. Más
adecuadamente, puede usarse una mezcla de borato de sodio
10 que actúa como una fuente de B_2O_3 , y Na_2O , caolín que actúa
como una fuente de Al_2O_3 y SiO_2 , cuarzo, que actúa como una
fuente de SiO_2 , y opcionalmente wolastonita, que actúa como
una fuente de CaO .

Las proporciones preferidas de estas materias
15 primas, por peso, con base en el peso total de estos
ingredientes, son como sigue:

	Proporción preferida	Particularmente preferida
20 Borato de sodio	10-30%	20%
Cuarzo	20-30%	25%
Caolín	40-50%	45%
Wolastonita	7.5-15%	10%

25 Pueden usarse otros materiales para obtener el
contenido de óxido deseado de las composiciones que

contienen boro, que pueden ser útiles para ciertas aplicaciones.

Cada uno de los ingredientes de la composición sirve para funciones particulares.

5 El boro da una fuerte acción fundente en el procedimiento de calcinación y en el procedimiento de cocción del vidriado. El compuesto de boro debe usarse en forma de polvo para obtener un buen mezclado antes de la calcinación. De los boratos de sodio, el tetraborato de
10 sodio pentahidrato (bórax pentahidrato), comercialmente disponible bajo la marca comercial Neobor[®], es el preferible. También puede usarse decahidrato de sodio, pero no es tan efectivo en costo como el bórax pentahidrato. Los boratos no de sodio tales como ácido bórico, óxido bórico y
15 colemanita están libres de óxido de sodio y por lo tanto no son tan adecuados para esta aplicación como los boratos de sodio, a menos que sean aumentados con sodio a partir de una fuente alternativa que, en el calentamiento, será equivalente a la definición de óxido deseada. Un material
20 tal adecuado es la sosa. El mineral ulexita es un borato de sodio-calcio y es adecuado para su uso, pero de nuevo es menos efectivo en costo que el bórax pentahidrato.

La sílice (SiO_2) da alguna fase vidriosa durante la calcinación por la reacción con el borato y cualquier
25 wolastonita. Si no se emplea sílice, entonces la composición resultante tendría una solubilidad baja en agua que se desea, aunque sería demasiado refractaria para

del vidriado. El caolín se usa como un polvo. La función principal del caolín es proporcionar Al_2O_3 , pero hay alternativas adecuadas distintas de materiales en polvo ricos en Al_2O_3 y bajos en hierro, titanio y otros óxidos colorantes para minimizar el coloreado indeseable en el vidriado terminado. Estos son, por ejemplo, feldespato, 5 kianita/añdalusita/silimanita (todas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), alúmina calcinada (Al_2O_3), y trihidrato de alúmina ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

En general, el caolín da buenos resultados y es la forma más económica de añadir alúmina. Sin embargo todos 10 los caolines, no importa cuán "limpios" y de alta calidad sean, contienen algunos óxidos colorantes como impurezas, tales como Fe_2O_3 y TiO_2 . Los óxidos pueden impartir un color ligeramente amarillo a algunos vidriados formulados con el material calcinado, reduciendo la calidad del vidriado. En 15 tales casos, cuando es necesario reemplazar parcial o totalmente el caolín en la formulación con alúmina, evitando por lo tanto la adición de óxidos colorantes, se requerirá cuarzo adicional. Esto tiene un impacto en el costo de las materias primas, el cual se incrementa. 20

La wolastonita proporciona una fuente preferida de óxido de calcio (CaO) para reaccionar con el borato y el cuarzo en una fase vidriosa. La presencia de CaO tiene un marcado efecto en la temperatura de calcinación, reduciéndola por alrededor de 100°C . También reduce la 25 refractariedad del borato calcinado cuando se usa en un vidriado, dando como resultado un mayor brillo. Pueden

usarse otras formas de CaO , tales como por ejemplo cal (CaO), hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y caliza quemados, pero son menos adecuados porque dan lugar al surgimiento de emisiones de gas durante el procedimiento de calcinación.

- 5 La Wolastonita se usa típicamente como un polvo que tiene un tamaño de partícula de menos de $75 \mu\text{m}$.

El calentamiento de las materias primas es hasta una temperatura suficientemente alta para lograr la calcinación, con lo cual el agua y el dióxido de carbono se
10 eliminan. Sin embargo, la temperatura no es tan alta como para que la mezcla resulte fundida. Las materias primas mezcladas, en forma finamente dividida, se calientan típicamente hasta una temperatura de 750 a 1300°C , preferiblemente de 1050 a 1250°C , típicamente durante 90
15 minutos. En el caso de que puedan usarse las temperaturas hacia el límite más alto de la escala, pueden emplearse tiempos de calentamiento más cortos. Bajo las condiciones de calentamiento puede haber alguna interacción entre los óxidos formados, y el producto puede ser generalmente en
20 parte cristalino y en parte vidrioso. La naturaleza de esta interacción, sin embargo, no está completamente comprendida.

Las composiciones que contienen boro de acuerdo con la invención se preparan calentando hasta una
25 temperatura suficientemente alta para que la calcinación ocurra, pero insuficiente para la formación de una mezcla homogénea, adecuadamente hasta una temperatura de 750 a

1300°C. Esto da un material que tiene una solubilidad del boro tan baja como la de una frita que contiene boro, lo que es sorprendente, dado que no se usa la fusión completa de la composición, y generalmente se acepta que para hacer insoluble al boro es necesario fundir por completo una frita o una composición de vidrio que contenga boro.

El método de preparación para la composición de acuerdo con la invención hace deliberado el uso de una baja eutéctica de temperatura en el sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (ver G. W. Morey, J. Soc. Glass. Tech., 35, 270 (1951), cuyo contenido se incorpora aquí como referencia).

La eutéctica ocurre a una temperatura de 577°C, y cuando se calientan las mezclas que contienen Na_2O , B_2O_3 y SiO_2 , iniciará una reacción a esta temperatura, formando algún material vidrioso. Con más calentamiento el material vidrioso empezará a disolver algo del Al_2O_3 de las otras materias primas que aumentarán su durabilidad, en otras palabras, disminuyen su solubilidad en agua. Este es el mecanismo a través del cual se producen las composiciones que contienen boro de acuerdo con la invención, con una baja solubilidad del boro. No obstante es sorprendente que la solubilidad del boro sea tan baja como ha sido medida.

Típicamente, los componentes del vidriado que contiene boro de la invención, pueden hacerse mezclando primero las materias primas finamente divididas. Se añade agua lentamente hasta que los materiales forman un aglomerado. El aglomerado se seca a 100°C hasta que toda el

agua se ha removido. Para la producción a pequeña escala, la calcinación se puede realizar colocando el aglomerado seco en un receptáculo adecuado, tal como un crisol de cocción de arcilla, y cociéndolo en un horno, típicamente un horno eléctrico de mufla. Un ciclo típico de calentamiento es de 10°C por minuto hasta la temperatura seleccionada, generalmente de 1050 a 1250°C. Se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 90 minutos y luego se deja enfriar de manera natural apagando el horno para completar el paso de calcinación.

Después del tratamiento por calor el material es removido del receptáculo y cuidadosamente triturado. En vista de la dureza del material, este se protege de cualquier parte de metal, para evitar la contaminación que pudiera conducir a defectos en el vidriado.

La apariencia del material obtenido es distinta de la de una frita de cerámica. Una frita de cerámica es casi siempre transparente, con frecuencia con un ligero matiz azul o verde debido a la presencia de algunas impurezas colorantes. El material de acuerdo con la invención es opaco, típicamente de color blanco cremoso, algunas veces con un matiz rosado (dependiendo de la composición).

Para las preparaciones a gran escala, las materias primas se granulan con agua pero luego se calcinan por medios adecuados tales como un calcinador giratorio continuo. Este método asegura que las partículas no se

adhieren entre sí durante la calcinación, eliminando con ello la necesidad de un paso de trituración antes de la pulverización.

Los componentes preferidos que contienen boro de acuerdo con la invención, comprenden lo siguiente por peso:

		Preferido	Particularmente Preferido
(i)	SiO ₂	50-65%	60.5%
(ii)	Al ₂ O ₃	17-24%	19%
(iii)	B ₂ O ₃	10-13%	10.5%
(iv)	CaO	4-7%	5%
(v)	Na ₂ O	5-7%	5%

Generalmente se hace el balance de las impurezas que comprenden menos del 1% de cualquiera de Fe₂O₃, MgO, K₂O y TiO₂, y menos del 0.1% de ZrO₂, BaO, PbO, P₂O₅ y SrO de la composición total.

Las composiciones que contiene boro de acuerdo con la presente invención pueden usarse en composiciones de vidriado libres de frita. Alternativamente, las composiciones de vidriado de acuerdo con la presente invención pueden contener fritas, particularmente fritas libres de boro, además de las composiciones de vidriado que contienen boro de acuerdo con la presente invención.

Los vidriados de acuerdo con la presente invención normalmente comprenden el componente de vidriado

de acuerdo con la presente invención, un componente de frita opcional, arcilla y todas las otras cantidades menores de aditivos, dispersos en agua para formar una mezcla aguada.

5 Típicamente, para vidriar, una composición de vidriado de acuerdo con la invención en forma de una mezcla aguada, que tiene un contenido de sólidos de entre 65 y 70%, se recubre sobre un cuerpo verde prensado y secado, y el cuerpo de cerámica cubierto es cocido a una temperatura
10 de entre 1100 y 1200°C. Los cuerpos de cerámica que pueden ser vidriados de acuerdo con la presente invención incluyen mosaicos para pisos y estos pueden, de acuerdo con la composición que se use para el vidriado, proporcionarse con una apariencia brillante, mate o satinada.

15 Las composiciones de vidriado de la composición también pueden ser aplicadas a engobes. Un engobe es una cobertura opaca que con frecuencia se aplica al cuerpo del mosaico antes del vidriado. Su función es enmascarar el cuerpo del mosaico, por ejemplo, cuando este se produce
20 usando arcilla roja. Los engobes convencionalmente contienen fritas y materias primas, pero el contenido de frita es típicamente mucho menor que en un vidriado.

 Es posible producir una gama de vidriados para mosaicos para pisos, por ejemplo, con una sola composición
25 que contiene boro de acuerdo con la invención. Esto se logra modificando las proporciones de los otros ingredientes usados en el vidriado. No es posible el mismo

grado con las fritas. Por lo tanto, es posible reemplazar algunas o muchas composiciones de fritas con una única composición de acuerdo con la invención.

Las apariencias visuales de los vidriados que se logran con la composición de acuerdo con la invención son muy similares a los que se logran con los vidriados convencionales con base de frita.

La invención se ilustra mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

10

EJEMPLO 1

Tetrahidrato de sodio pentahidrato finamente dividido (Neobor ex Borax Europe Limited, 80 g), cuarzo (100 g), caolín (180 g) y wolastonita (40 g), se mezclaron en seco en un mezclador pequeño agitado a baja velocidad. Se añadió agua lentamente a través de una jeringa hasta que la mezcla formó un aglomerado. El aglomerado se calentó a 100°C hasta que estuvo completamente seco. El producto seco se transfirió a un crisol de cocción de arcilla y se colocó en una mufla eléctrica. El horno se calentó a razón de 10°C por minuto hasta un máximo de 1050°C, donde se sostuvo la temperatura durante 90 minutos. Luego se apagó el horno y el crisol se dejó enfriar a temperatura ambiente en el horno.

El producto fue removido, envuelto en una película plástica, y quebrado con un martillo.

65

La composición resultante fue opaca con un color blanco cremoso y en forma de partículas.

EJEMPLOS 2 - 4

5

Se siguió el método del Ejemplo 1 usando mezclas de materias primas que tenían las siguientes composiciones y condiciones:

10

Ejemplo	Neobor (g)	Cuarzo (g)	Caolín (g)	Wolastonita (g)	Temperatura (°C)
2	104	58	188	50	1050
3	120		280		1250
4	100	80	220		1150

15

Las composiciones resultantes fueron similares en apariencia a las del Ejemplo 1.

Las proporciones de las materias primar usadas en los Ejemplos 1 a 4 fueron tales que los porcentajes por peso de los óxidos formados fueron como sigue.

25

Ejemplo	B ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)
1	10.5	60.5	19	5	5
2	13	51	20	6.6	7
3	17	41	31	8	-
4	13	54	24	6.6	-

El resto para el 100% en cada caso se conformó de impurezas.

5

EJEMPLOS 5 - 14

Las composiciones obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 se formularon en composiciones de vidriado que se aplicaron a mosaicos de cerámica para paredes y se cocieron.

10

Luego se realizaron pruebas de caracterización del vidriado.

15

En cada uno de los Ejemplos 5 a 11 se realizaron pruebas comparativas usando composiciones de vidriado que contenían frita. Los resultados comparativos demuestran que los vidriados de acuerdo con la invención son sustancialmente idénticos en apariencia visual a los vidriados convencionales que contienen fritas de boro. Adicionalmente, sus otras propiedades, tales como la durabilidad, son esencialmente las mismas, lo que los hace, por lo tanto, alternativas muy adecuadas para su uso en substratos de cerámica tales como mosaicos y otras cerámicas.

20

Las condiciones de las pruebas de método y caracterización del vidriado fueron como sigue:

25

Método de vidriado

67

Formulación de la composición de vidriado

Los ingredientes fueron molidos en un molino de tarro rápido de laboratorio, usando bolas de molido de alúmina. Se usó el método húmedo (con agua) usando un
5 contenido de sólidos de 70% de la mezcla aguada. Además, en vidriado contenía un aglutinante de carboximetilcelulosa y un desfloculante de tripolifosfato de sodio, ambos de los cuales se añadieron al agua antes del molido al 0.3% con relación a los sólidos del vidriado. El vidriado fue molido
10 hasta que hubo menos del 1% de residuo en un tamiz de 40 μm .

Aplicación

La composición de vidriado se aplicó a mosaicos
15 de cerámica para pisos usando un aplicador modificado de película de pintura. El aplicador tenía una ranura de 0.6 mm de ancho por la que fluía el vidriado. La velocidad del aplicador y el ancho de su ranura se seleccionaron para asegurar un depósito del vidriado en peso seco en g/m^2
20 similar al de las aplicaciones industriales. Típicamente se obtuvo de 600 a 800 g/m^2 .

La cocción del vidriado se realizó en un horno eléctrico de laboratorio, usando escalas de calentamiento y enfriamiento de 25°C por minuto, con 6 minutos a la
25 temperatura máxima.

Pruebas de caracterización del vidriado

Color del vidriado

Este se midió usando un espectrofotómetro y el sistema coordinado CIElab.

5 En los resultados:

'L' = negro/blanco

100 = blanco

'a' = rojo/verde, positivo = rojo

'b' = amarillo/azul, positivo = amarillo

10

Brillo

El brillo se midió usando un medidor de brillo de 60°.

15

Temperatura de sellado del vidriado

Esta es la temperatura por arriba de la cual el vidriado no es permeable al gas., Es importante, ya que, si la temperatura de sellado es demasiado baja, pueden resultar defectos debidos al gas atrapado. La temperatura de sellado se midió cociendo normalmente el vidriado, pero variando la temperatura en incrementos de 10°. Los vidriados cocidos fueron examinados usando una prueba de penetración del tinte para determinar si estaban sellados. De esta forma, la temperatura de sellado puede especificarse como un intervalo de 10°.

20

25

Parámetros microscópicos del calentamiento

El sinterizado, el suavizado, la esfera, la media esfera y el punto de fusión, se midieron todos usando un microscopio de calentamiento. La muestra se preparó a partir del vidriado molido y seco, prensándolo en un
5 pequeño dado manual. Se usó una gota de agua para aglutinar la mezcla, que tenía la forma de un cilindro de 3 mm de altura y 2 mm de diámetro. La muestra se introdujo en el microscopio, se calentó a incremento constante (típicamente de 25°C por minuto), y las imágenes fueron grabadas en
10 silueta por una computadora. Al final del ciclo de calentamiento, las imágenes se procesaron automáticamente usando análisis de imagen, para determinar los cinco parámetros.

15 Reactividad/durabilidad químicas

Estas pruebas de hicieron de acuerdo con el estándar UNE-EN ISO 10545-13.1.

La superficie del mosaico vidriado se enjugó con solución de ácido o álcali y se marcó (con marcador
20 permanente o con lápiz). Luego se observó si la remoción de la marca había dejado cualquier efecto visible.

GHB - indica que no hay efectos visibles cuando se ha usado un marcador permanente.

GHA - indica que no hay efectos visibles cuando
25 se ha usado un lápiz.

EJEMPLO 5

Las composiciones de vidriado se prepararon a partir de los ingredientes especificados y se aplicó a mosaicos para pared que tenían un engobe, y se cocieron a 110°C para proporcionar un acabado mate. Se realizaron mediciones de reactividad/durabilidad químicas en microscopio de calentamiento, así como mediciones de brillo y color.

Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
Caolín	8	8
Producto de Ejemplo 1		28.6
Feldespatos de sosa	30	30
Wolastonita		41.4
Frita convencional de boro	70	
Total	108	108

Los resultados de la prueba de caracterización del vidriado fueron como sigue:

Color y brillo del vidriado		
L	92.3	91.1
a	-0.49	-0.74
b	5.18	6.53
Brillo (%)	51	16

31

5

Propiedades de microscopio de calentamiento		
Inicio de contracción (°C)	860	955
Fin de contracción (°C)	1020	1100
Punto de suavizado (°C)	1115	1125
Punto de esfera (°C)	1130	1150
Punto de media esfera (°C)	1170	1180
Punto de fusión (°C)	1205	1210

10

Reactividad química		
Ácido clorhídrico 18%	GHB	GHB
Ácido láctico 5%	GHA	GHB
Hidróxido de potasio 100 g/l	GHA	GHA

15

EJEMPLO 6

Las composiciones de vidriado se prepararon a partir de los ingredientes especificados, aplicados a mosaicos para piso de cuerpo rojo (con y sin engobe), y se cocieron a 1140°C. Los vidriados resultantes tuvieron un acabado brillante.

25

Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
Caolín	7	8

72

5

Producto del Ejemplo 1		30
Cuarzo	19	
Óxido de Zinc		5
Zircosil 5*	10	8
Nefelina sienita	9	
Feldespatos de sosa	17	57
Frita convencional de boro	38	
Total	100	108

10

* El Zircosil 5 es un opacificante de circón de ex-Johnson Matthey

Los resultados de las pruebas de caracterización del vidriado fueron como sigue:

15

Color y brillo del vidriado		
Mosaico sin engobe		
L	85.6	84.5
a	-0.01	-0.41
b	-0.76	0.06
Brillo (%)	68	78
Mosaico con engobe		
L	91.9	91.0
a	-0.23	-0.70
b	1.75	3.56
Brillo (%)	63	84

25

fb

EJEMPLO 7

Las composiciones de vidriado se prepararon a partir de los ingredientes especificados, se aplicaron a mosaicos de cuerpo rojo para pisos (sin engobe), y cocidos a 1140°C. Los vidriados finales resultantes tuvieron un acabado satinado.

10

15

20

Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
Caolín	8	8
Producto del Ejemplo 1		30
Wolastonita		14
Óxido de zinc		10
Alúmina		8
Nefelina sienita	9	
Feldespatos de sosa	12	38
Frita convencional de boro	70	
Total	99	108

25

74

5

Color y brillo del vidriado		
L	74.0	67.9
a	0.61	0.87
b	2.09	3.58
Brillo (%)	14	10

EJEMPLO 8

10

Las composiciones de vidriado se prepararon a partir de los ingredientes especificados, se aplicaron a mosaicos para piso de cuerpo rojo (sin engobe) y se cocieron a 1140°C. Los vidriados resultantes tuvieron un acabado mate.

15

20

Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
Caolín	5	8
Producto del ejemplo 1		30
Cuarzo	4	
Óxido de zinc	2	
Alúmina	12	
Zircosil 5	7	3
Nefelina sienita	12	

25

PS.

5

Feldespatos de sosa	14	67
Wolastonita	19	
Frita convencional de boro	24	
Total	99	108

Los resultados de las pruebas de caracterización del vidriado fueron como sigue:

10

Color y brillo del vidriado		
Mosaico sin engobe		
L	76.5	75.5
a	0.05	0.85
b	0.76	1.68
Brillo (%)	4	4
Mosaico con engobe		
L	89.6	88.0
a	0.82	-1.01
b	2.39	4.66
Brillo (%)	8	3

15

20

EJEMPLO 9

25

Las composiciones de vidriado se prepararon a partir de los ingredientes especificados, se aplicaron a

76

mosaicos de porcelana (con y sin engobe) y se cocieron a 1180°C. Los vidriados resultantes tuvieron un acabado brillante.

5		Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
		Caolín	6	8
		Producto del ejemplo 1		30
10		Cuarzo	16	
		Óxido de zinc	0.5	
		Alúmina	4	
		Zircosil 5	9	3
		Feldespatos de sosa		67
15		Frita convencional de boro	64	
		Total	99.5	108

Los resultados de las pruebas de caracterización del vidriado fueron como sigue:

	Color y brillo del vidriado		
	Mosaico sin engobe		
	L	88.4	88.2
25	a	0.32	0.06

#1

5	b	3.77	4.13
	Brillo (%)	93	94
	Mosaico con engobe		
	L	93.3	91.4
	a	0.46	0.40
	b	3.15	3.16
	Brillo (%)	95	94

10

EJEMPLO 10

Las composiciones de vidriado se prepararon a partir de los ingredientes especificados, se aplicaron a mosaicos de porcelana (con y sin engobe) y se cocieron a 1180°C. Los vidriados resultantes tuvieron un acabado satinado.

20	Ingredientes	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
	Caolín	6	8
	Producto del ejemplo 1		30
	Óxido de zinc		6
	Alúmina	3	6
25	Zircosil 5		3

Feldespatato de sosa	9	45
Wolastonita		10
Frita convencional de boro	72	
Total	100	108

5

Los resultados de las pruebas de caracterización del vidriado fueron como sigue:

10	Color y brillo del vidriado		
	Mosaico sin engobe		
	L	85.2	85.5
	a	0.42	0.23
	b	6.92	7.42
15	Brillo (%)	11	17
	Mosaico con engobe		
	L	92.0	91.3
	a	-0.43	0.37
	b	3.61	4.7
20	Brillo (%)	10	15

EJEMPLO 11

25 Las composiciones de vidriado se prepararon a partir de los ingredientes especificados, se aplicaron a

pg

mosaicos de porcelana (con y sin engobe) y se cocieron a 1180°C. Los vidriados resultantes tuvieron un acabado mate.

5	Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
	Caolín	5	8
	Producto del ejemplo 1		30
	Cuarzo	4	
10	Óxido de zinc	2	
	Alúmina	12	3
	Zircosil 5	7	7
	Nefelina sienita	12	
	Feldespatos de sosa	14	50
15	Wolastonita	19	10
	Frita convencional de boro	24	
	Total	99	108

20 Los resultados de las pruebas de caracterización del vidriado fueron como sigue:

	Color y brillo del vidriado		
	L	85.9	88.0
25	a	0.08	0.07
	b	5.92	5.02
	Brillo (%)	7	14

86

EJEMPLO 12

Se prepararon seis composiciones diferentes usando el producto del Ejemplo 2, usando los ingredientes que se especifican abajo.

Cada composición de vidriado se aplicó a un mosaico para pared, se coció a dos diferentes temperaturas de cocción, como se especifica abajo, y se midieron los niveles de brillo.

Ingrediente		Formulación del vidriado (g)					
	Producto del ejemplo 2	92	73.6	73.6	82.8	82.8	82.8
15	Espodumena		18.4				
	Cuarzo			18.4			
	Óxido de zinc				9.2		
	Alúmina					9.2	
	Zircosil 5						9.2
20	Caolín	8	8	8	8	8	8
	Brillo @ 1180°C	89	91	76	95	91	92
	Brillo @ 1100°C	83	81	77	95	85	90

Estos resultados muestran que el producto del Ejemplo 2 puede usarse para producir con facilidad vidriados con una gama de niveles de brillo.

EJEMPLO 13

Este ejemplo compara una composición de vidriado convencional que contiene frita que contiene boro, con una
5 composición de vidriado que contiene frita libre de boro, de acuerdo con la invención.

La frita libre de boro usada se hizo por medios convencionales a partir de las siguientes materias primas (% por peso):

10		
	BaCO ₃	5.8
	CaCO ₃	25.4
	KNO ₃	6.0
	Cuarzo	53.8
15	ZnO	8.9

La frita libre de boro resultante tenía una
20 composición de óxido (% por peso) como sigue:

	BaO	5.3
	CaO	16.8
	K ₂ O	3.4
25	SiO ₂	63.4
	ZnO	10.6

Las pequeñas cantidades de impurezas, que conformaban el último 0.5%, se derivaron de Al₂O₃, MgO, Na₂O y SrO.

5 Las composiciones de vidriado que tienen las composiciones de abajo, se aplicaron a mosaicos para pared (sin engobe) y se cocieron a 1100-1120°C. Se obtuvieron vidriados transparentes con alto brillo.

10

Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
Caolín	8	8
Producto del ejemplo 3		18.5
15 Frita libre de boro		73.5
Frita convencional de boro	92	
Total	100	100

20 Los resultados de las pruebas realizadas de caracterización del vidriado, fueron como sigue:

25

Color y brillo del vidriado		
L	89.5	89.1
a	-0.51	-0.62
b	3.58	2.81
Brillo @ 1120°C (%)	98	97

83

Temperatura de sellado del vidriado		
Temperatura de sellado .(°C)	940-950°C	940-950°C

5

Propiedades de microscopio de calentamiento		
Contracción de inicio(°C)	820	820
Fin de contracción (°C)	970	1070
Punto de suavizado (°C)	1030	1080
Punto de esfera (°C)	1100	1120
Punto de media esfera (°C)	1240	1210
Punto de fusión (°C)	1270	1260

10

Los resultados muestran que, aunque el comportamiento de fusión mostrado por el microscopio de calentamiento fue diferente, el resultado de la cocción para el vidriado de acuerdo con la invención fue muy similar al del convencional en términos de brillo y color.

15

El producto del Ejemplo 3 también se ha usado sin frita para producir un vidriado mate para mosaicos de porcelana cocidos a 1180°C. Sin embargo, en vista de su temperatura de fusión relativamente alta, generalmente es adecuado para su uso en vidriados fritados o para vidriados mate que se cocerán a temperaturas más altas, es decir, de 1180°C o mayores.

20

EJEMPLO 14

25

85

Las composiciones de vidriado que tienen la composición de abajo, se aplicaron a mosaicos para pared (sin engobe) y se cocieron a 1100-1120°C. Se obtuvieron vidriados transparentes de alto brillo.

5

Ingrediente	Vidriado convencional (comparativo) (g)	Vidriado de acuerdo con la invención (g)
Caolín	8	8
Producto del ejemplo 4		23.2
Frita libre de boro		68.8
Frita convencional de boro	92	
Total	100	100

10

15

Los resultados de las pruebas realizadas de caracterización del vidriado, fueron como sigue.

Brillo del vidriado		
Brillo a 1100°C (%)	98	91

20

Temperatura de sellado del vidriado		
Temperatura de sellado (°C)	940-950°C	900-910°C

25

5

Propiedades de microscopio de calentamiento		
Inicio de contracción (°C)	820	770
Fin de contracción (°C)	970	970
Punto de suavizado (°C)	1030	Forma irregular
Punto de esfera (°C)	1100	1150
Punto de media esfera (°C)	1240	1180
Punto de fusión (°C)	1270	1200

10

Los resultados muestran que el producto del Ejemplo 4 fue inferior al del Ejemplo 3, en términos de apariencia del vidriado. Sin embargo, la composición mostró propiedades similares a las de los mosaicos cubiertos con un vidriado convencional.

15

20

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición que contiene boro, para su uso en la producción de vidriado, composición que se obtiene por medio de un procedimiento que comprende calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea de una mezcla que comprende componentes capaces, bajo las condiciones del calentamiento, de formar los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y opcionalmente CaO , en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de estos óxidos, con base en el peso total de estos óxidos, son como sigue: 10 a 18% B_2O_3 ; 40 a 65% SiO_2 ; 17 a 32% Al_2O_3 ; 4 a 9% Na_2O ; y 0 a 10% CaO .

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque las proporciones de los óxidos son como sigue: 10 a 13% B_2O_3 ; 50 a 65% SiO_2 ; 17 a 24% Al_2O_3 ; 5 a 7% Na_2O ; 4 a 7% CaO .

3. La composición de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada además porque se usan, como materiales de inicio, por peso, con base en el peso total, los ingredientes siguientes: borato de sodio, 10-30%; cuarzo, 20-30%; caolín, 30-50%; wolastonita, 7.5-15%.

4. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada además porque la mezcla se calienta hasta 1050 a 1250°C.

5. Un procedimiento para preparar una composición que contiene boro, para su uso en una composición de vidriado, procedimiento que comprende: calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea, a una composición en forma de partículas que comprende una mezcla de compuestos capaces, bajo las condiciones del calentamiento, de producir los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y opcionalmente CaO , en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de estos óxidos, con base en el peso total de los óxidos, son como sigue: 10 a 18% B_2O_3 ; 40 a 65% SiO_2 ; 17 a 32% Al_2O_3 ; 4 a 9% Na_2O ; y 0 a 10% CaO , y luego triturar la composición resultante.

6. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque las proporciones de los óxidos son como sigue: 10 a 13% B_2O_3 ; 50 a 65% SiO_2 ; 17 a 24% Al_2O_3 ; 5 a 7% Na_2O ; 4 a 7% CaO .

7. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5 ó 6, caracterizado además porque se usan, como materiales de inicio, por peso, con base en el peso total, los ingredientes siguientes: borato de sodio, 10-30%; cuarzo, 20-30%; caolín, 30-50%; wolastonita, 7.5-15%.

8. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado además porque la mezcla se calienta hasta 1050 a 1250°C.

9. Una composición que contiene boro para su uso en la producción de vidriado, preparada por medio del procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

10. Una composición de vidriado que comprende una composición que contiene boro de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 9.

11. La composición de vidriado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada además porque también contiene frita libre de boro.

12. El uso de una composición que contiene boro de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 9, en una composición de vidriado.

13. Un método para vidriar un artículo de cerámica, método que comprende el aplicar a la superficie del artículo de cerámica una composición de vidriado de conformidad con la reivindicación 10 u 11, y cocer el artículo de cerámica.

14. Un artículo de cerámica, vidriado por medio del método de conformidad con la reivindicación 13.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones que contienen boro para su uso en composiciones de vidriado. Se
5 proporciona una composición que contiene boro para su uso en la producción de vidriado, composición que se obtiene por medio de un procedimiento que comprende calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una
10 fusión homogénea de una mezcla que comprende componentes capaces, bajo las condiciones del calentamiento, de formar los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y opcionalmente CaO , en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de estos óxidos, con base en el peso total de estos óxidos,
15 son como sigue: 10 a 18 % B_2O_3 ; 40 a 65 % SiO_2 ; 17 a 32% Al_2O_3 ; 4 a 9 % Na_2O ; y 0 a 10 % CaO . Las composiciones que contienen boro de acuerdo con la presente invención, pueden usarse en composiciones de vidriado, adecuadamente composiciones de vidriado libres de frita o que contienen
20 frita libre de boro.

91

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2007/002322
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C1/02 C03C8/02 C03C8/22 C03B1/02 C03C6/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C C03B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 198232 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1982-67784E XP002450192 & SU 872 476 B (GRUZNIISTROM RES CO) 18 October 1981 (1981-10-18) abstract	1-4, 14
A	examples 1,2	5-13
A	EP 0 202 551 A2 (ZINKWEISS FORSCHUNGSGESELLSCHA [DE]) 26 November 1986 (1986-11-26) abstract column 3, line 5 - line 16 column 3, line 38 - line 43 example 1	1-14
----- -/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 September 2007		Date of mailing of the international search report 20/09/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Picard, Sybille

92

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2007/002322

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/04065 A (PPG IND OHIO INC [US]) 18 January 2001 (2001-01-18) abstract claims 1,2,26 -----	1-14

93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2007/002322

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU 872476	B	15-10-1981	NONE	
EP 0202551	A2	26-11-1986	JP 61275141 A US 4721693 A	05-12-1986 26-01-1988
WO 0104065	A	18-01-2001	CA 2379202 A1 CN 1367765 A DE 60022200 D1 DE 60022200 T2 EP 1198426 A1 TW 267495 B	18-01-2001 04-09-2002 29-09-2005 08-06-2006 24-04-2002 01-12-2006

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference N.97274A RCS		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/GB2007/002322		International filing date (day/month/year) 21.06.2007		Priority date (day/month/year) 21.06.2006
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C03C1/02				
Applicant U.S. Borax, Inc.				
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of <u>2</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (Indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand 2008-01-21		Date of completion of this report 08.10.2008		
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280, HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016		Authorized officer Picard, Sybille Telephone No. +31 70 340-2358 		

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/GB2007/002322

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-27 as originally filed

Claims, Numbers

2-14 as originally filed

1 as amended (together with any statement) under Art. 19 PCT

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
5. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/GB2007/002322

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or Industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-13</u>
	No: Claims	<u>14</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-13</u>
	No: Claims	<u>14</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-14</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

97

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ
(FEUILLE SÉPARÉE)**

Demande internationale n°

PCT/GB2007/002322

Re Item V.

1 Reference is made to the following documents:

D1 : WPI abstract of SU872476

D1a: SU872476

D2 : EP 0 202 551 A2

D3 : WO 01/04065 A

2 Amended claim 1

The independent product claim 1 as amended on 19.11.2007 introduces the following process step : "comminuting the resulting composition" (lines 14 and 15). This is a process step, which introduces a lack of clarity (Art 6 PCT) to the product claim, as it is unclear to which category claim 1 belongs, as a product claim should only include product features and/or features derived from a process (see PCT Guidelines 5.12). The action performed by this process step is furthermore already included as "comminuted" (line 1).

3 Claims 1-13

a) claim 1

Document D1 discloses glazed ceramic articles, the glaze comprising (in wt %) : SiO₂ 48.2-55.3; Al₂O₃ 23.4-25.5; CaO 0.1-0.2; Na₂O 4.1-6.4 and B₂O₃ 8.2-12.3 (see abstract). Examples 1 and 2 (see table 1 of D1a) disclose compositions falling within the range of claim 1.

During the melting process of D1, the intermediary product of partially reacted batch material but not fully molten is inevitably obtained.

The subject-matter of claim 1 thus differs in that the product is comminuted and is new (Art 33(2) PCT).

D1 is considered as closest prior art for the assessing the inventive step of claim 1.

The technical effect of the above difference is that it is used as a component of a glaze.

The problem is thus to provide a further component for a glaze.

Considering the teachings of D1- D3, it is not obvious to use the pre-reacted product obtained in claim 1 as part of a glaze to replace a boron-containing frit.

The same reasoning applies to independent claims 9 and 12.

RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ
(FEUILLE SÉPARÉE)

98
Demande internationale n°

PCT/GB2007/002322

b) Claim 5 differs from D1, considered to be the closest prior art, in that process includes a step of partial melting of the batch material.

This technical feature leads to a shorter melting and a lower gas emission.

The problem is thus to shorten the melting step and lessen gas emission.

It is not obvious for the skilled person to arrive at the solution provided in claim 5 having considered D1-D3 or other prior art.

Therefore the subject-matter of claim 5 involves an inventive step (Art 33(3) PCT).

4 Claim 14

The ceramic articles obtained using the glazes of D1 (see D1, page 2, lines 32-36) cannot be distinguished over those made using the boron-containing pre-reacted material of the application **after the firing step**.

As a consequence, the subject-matter of claim 14 is not new (Art 33(2) PCT and PCT Guidelines 5.26).

AMENDED CLAIMS

[received by the International Bureau on 19 November 2007 (19.11.07)
claim 1 amended, claims 2-14 remain unchanged (2 pages)]

1. A frit-free, comminuted boron-containing composition for use in glaze
production, which composition is obtainable by a process which comprises heating to
5 a temperature sufficiently high that calcination occurs but insufficient for the
formation of a homogeneous melt a mixture comprising components capable, under
the conditions of heating, of forming the oxides B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O and
optionally CaO in proportions such that the relative percentages by weight of the said
oxides, based on the total weight of the said oxides, are as follows:
- 10 10 to 18 % B_2O_3
40 to 65 % SiO_2
17 to 32% Al_2O_3
4 to 9 % Na_2O , and
0 to 10% CaO , and
- 15 then comminuting the resulting composition.
2. A composition according to claim 1, in which the said proportions of the
said oxides are as follows:
- 10 to 13 % B_2O_3
50 to 65 % SiO_2
20 17 to 24% Al_2O_3
5 to 7 % Na_2O , and
4 to 7 % CaO .
3. A composition according to claim 1 or 2, in which there are used as
starting materials; by weight, based on the total weight of these ingredients:
- 25 Sodium borate 10 – 30 %
Quartz 20 – 30 %
Kaolin 30 – 50 %
Wollastonite 7.5 – 15 %.
4. A composition according to any one of the preceding claims, in which the
30 said mixture is heated to 1050 to 1250°C.

5. A process for preparing a boron-containing composition for use in a glaze composition, which process comprises

REIVINDICACIONES MODIFICADAS
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE
PATENTABILIDAD

REIVINDICACIONES

1. Una composición molida que contiene boro, libre de frita, para su uso en la producción de vidriado, composición que se obtiene por medio de un procedimiento que comprende calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea de una mezcla que comprende componentes capaces, bajo las condiciones del calentamiento, de formar los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y opcionalmente CaO , en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de estos óxidos, con base en el peso total de estos óxidos, son como sigue: 10 a 18% B_2O_3 ; 40 a 65% SiO_2 ; 17 a 32% Al_2O_3 ; 4 a 9% Na_2O ; y 0 a 10% CaO , y luego triturar la composición resultante.

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque las proporciones de los óxidos son como sigue: 10 a 13% B_2O_3 ; 50 a 65% SiO_2 ; 17 a 24% Al_2O_3 ; 5 a 7% Na_2O ; 4 a 7% CaO .

3. La composición de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada además porque se usan, como materiales de inicio, por peso, con base en el peso total, los ingredientes siguientes: borato de sodio, 10-30%; cuarzo, 20-30%; caolín, 30-50%; wolastonita, 7.5-15%.

4. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada además porque la mezcla se calienta hasta 1050 a 1250°C.

5. Un procedimiento para preparar una composición que contiene boro, para su uso en una composición de vidriado, procedimiento que comprende: calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea, a una composición en forma de partículas que comprende una mezcla de compuestos capaces, bajo las condiciones del calentamiento, de producir los óxidos B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y opcionalmente CaO , en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de estos óxidos, con base en el peso total de los óxidos, son como sigue: 10 a 18% B_2O_3 ; 40 a 65% SiO_2 ; 17 a 32% Al_2O_3 ; 4 a 9% Na_2O ; y 0 a 10% CaO , y luego triturar la composición resultante.

6. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque las proporciones de los óxidos son como sigue: 10 a 13% B_2O_3 ; 50 a 65% SiO_2 ; 17 a 24% Al_2O_3 ; 5 a 7% Na_2O ; 4 a 7% CaO .

7. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5 ó 6, caracterizado además porque se usan, como materiales de inicio, por peso, con base en el peso total, los ingredientes siguientes: borato de sodio, 10-30%; cuarzo, 20-30%; caolín, 30-50%; wolastonita, 7.5-15%.

8. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado además porque la mezcla se calienta hasta 1050 a 1250°C.

9. Una composición que contiene boro para su uso en la producción de vidriado, preparada por medio del procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

10. Una composición de vidriado que comprende una composición que contiene boro de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 9.

11. La composición de vidriado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada además porque también contiene fritas libres de boro.

12. El uso de una composición que contiene boro de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 9, en una composición de vidriado.

13. Un método para vidriar un artículo de cerámica, método que comprende el aplicar a la superficie del artículo de cerámica una composición de vidriado de conformidad con la reivindicación 10 u 11, y cocer el artículo de cerámica.

14. Un artículo de cerámica, vidriado por medio del método de conformidad con la reivindicación 13.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C03C 001/002	
2) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) U.S. BORAX INC	
30) Prioridad	(31) Prioridad 0612316.0	(32) Fecha 21/06/2006	(33) País GB
		(72) Inventor(es) SIMOM GREGSON COOK MIGUEL JOAQUIN GALINDO CERCOS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
35)	Fecha limite inicio fase nacional: 21/01/2009		(87) Publicación internacional
36)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 27/12/2007
	Fecha de presentación de la solicitud: 21/06/2007		N° publicación: WO 2007/148101 A1
	No. de solicitud PCT/GB2007/002322		
54) Titulo: COMPOSICIONES DE VIDRIADO			

Reivindicación(es):

- Una composición que contiene boro, para su uso en la producción de vidriado, composición que se obtiene por medio de un procedimiento que comprende calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea de una mezcla que comprende componentes capaces, bajo las condiciones del calentamiento, de formar los óxidos B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O y opcionalmente CaO, en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de estos óxidos, con base en el peso total de estos óxidos, son como sigue: 10 a 18% B₂O₃; 40 a 65% SiO₂; 17 a 32% Al₂O₃; 4 a 9% Na₂O; y 0 a 10% CaO.
- La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque las proporciones de los óxidos son como sigue: 10 a 13% B₂O₃; 50 a 65% SiO₂; 17 a 24% Al₂O₃; 5 a 7% Na₂O; 4 a 7% CaO.
- La composición de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada además porque se usan, como materiales de inicio, por peso, con base en el peso total, los ingredientes siguientes: borato de sodio, 10-30%; cuarzo, 20-30%; caolín, 30-50%; wolastonita, 7.5-15%.
- La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada además porque la mezcla se calienta hasta 1050 a 1250°C.
- Un procedimiento para preparar una composición que contiene boro, para su uso en una composición de vidriado, procedimiento que comprende: calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para que ocurra la calcinación, pero insuficiente para la formación de una fusión homogénea, a una composición en forma de partículas que comprende una mezcla de compuestos capaces, bajo las condiciones del calentamiento, de producir los óxidos B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O y opcionalmente CaO, en proporciones tales que los porcentajes relativos por peso de estos óxidos, con base en el peso total de los óxidos, son como sigue: 10 a 18% B₂O₃; 40 a 65% SiO₂; 17 a 32% Al₂O₃; 4 a 9% Na₂O; y 0 a 10% CaO, y luego triturar la composición resultante.
- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque las

- proporciones de los óxidos son como sigue: 10 a 13% B₂O₃; 50 a 65% SiO₂; 17 a 24% Al₂O₃; 5 a 7% Na₂O; 4 a 7% CaO.
- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5 ó 6, caracterizado además porque se usan, como materiales de inicio, por peso, con base en el peso total, los ingredientes siguientes: borato de sodio, 10-30%; cuarzo, 20-30%; caolín, 30-50%; wolastonita, 7.5-15%.
 - Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado además porque la mezcla se calienta hasta 1050 a 1250°C.
 - Una composición que contiene boro para su uso en la producción de vidriado, preparada por medio del procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.
 - Una composición de vidriado que comprende una composición que contiene boro de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 9.
 - La composición de vidriado de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada además porque también contiene frita libre de boro.
 - El uso de una composición que contiene boro de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 9, en una composición de vidriado.
 - Un método para vidriar un artículo de cerámica, método que comprende el aplicar a la superficie del artículo de cerámica una composición de vidriado de conformidad con la reivindicación 10 u 11, y cocer el artículo de cerámica.
 - Un artículo de cerámica, vidriado por medio del método de conformidad con la reivindicación 13.

207

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-134134- -00000-0000

Fecha: 2008-12-17 16:39:15 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 107

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

0 OFICIAL DE CAJA : 08 - 91,661
: NOVIEMBRE 25 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEBITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	10528372	24/11/2008	43,905,000.00

***** CONCEPTO *****

RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
	TOTAL :	\$ 501,000.00

QUINIENTOS UN MIL PESOS

INSABLE :

0 DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

007804-841-002-7

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-134134- -00000-0000

Fecha: 2008-12-17 16:39:15 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Fojos: 107

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

[X]

MODELO DE UTILIDAD

[]

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- ◆ Descripción de la invención [X]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [X]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Edgar Navarro

Firma Responsable

Fecha

18-12-08

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52-20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

ogotá,
 020

ctor(a)
 ERRERO EMILIO
 poderado(a) y/o Representante de
 .S. BORAX INC

REFERENCIA	Radicación No.	8 134134
	Solicitud internacional	PCT/GB2007/002322
	Fecha inicio fase nacional	21/01/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	1038

omo resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes CT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

n cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le equiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. n caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se onsiderará abandonada y perderá su prelación.

otifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

LIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
 efe de la división de Nuevas Creaciones

l anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
 echa 30 ENE. 2009
 fernand