

163293

163293



- 5 OCT. 1943

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT
VORMALS ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weiss-
frauenstr. 5-11, Frankfurt a. Main, Alemania, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ESMALTES NE-
GROS".

En patentes anteriores de la solicitante se
protege un procedimiento para obtener esmaltes negros,
según el cual se introduce en la masa del esmalte sul-



163293

furo de hierro como colorante negro, cuidándose de que no existan sustancias de acción oxidante, como el agua y sustancias que la forman. Un inconveniente de este procedimiento es que ciertas sustancias, por ejemplo, ácidos fijos, especialmente el ácido silícico, y además el cinc y sus combinaciones, pueden dar lugar a perturbaciones, y por tanto es preciso cuidar de que al fundir la mezcla estén ausentes las sustancias de esta clase.

Según el presente invento, como colorante negro para los esmaltes se emplean sulfuros de hierro, como el bisulfuro o el sesquisulfuro, juntamente con sulfuros alcalinotérreos, con preferencia sulfuro de bario. Con especial ventaja se utilizan mezclas de diversos sulfuros de hierro, especialmente bisulfuro y sesquisulfuro, con sulfuros alcalinotérreos.

Las proporciones de cantidad entre los sulfuros de hierro y los alcalinotérreos pueden fluctuar dentro de amplios límites; por ejemplo, pueden emplearse mezclas que contengan aproximadamente 50-20 % de un sulfuro o sulfuros de hierro, y de 50 a 80 % aproximadamente de sulfuros alcalinotérreos, con preferencia sulfuro de bario. El bisulfuro y el sesquisulfuro de hierro se emplean ventajosamente en forma de mezclas compuestas de 40-25 % de bisulfuro y 60-75 % de sesquisulfuro. Los sulfuros alcalinotérreos pueden también reemplazarse en parte por sulfuros alcalinos.

En comparación con los esmaltes negros que se obtienen en la forma conocida con auxilio de óxidos me-



163293

tálicos, y que casi siempre tienen un matiz de color, el invento permite obtener esmaltes que son casi de un negro neutro. Este resultado es sorprendente en extremo. Como los sulfuros, por ejemplo el de bario, tienen en sí mismos la propiedad de comunicar a los esmaltes unas coloraciones aproximadamente de pardo dorado, no era de prever que por el empleo combinado de sulfuros de hierro y sulfuros alcalinotérreos, en especial sulfuro de bario, pudieran obtenerse esmaltes de negro intenso, que por su color son superiores a los esmaltes negros que contienen óxidos metálicos. En comparación con el antiguo procedimiento de la solicitante mencionado al principio, según el cual el sulfuro de hierro, en cantidades adecuadas para la coloración negra, se funde con los demás componentes de la masa del esmalte, o se produce en la misma fusión, debiendo cuidarse de la ausencia de agua y de otras sustancias de acción oxidante, el presente procedimiento ofrece la ventaja de que no está ligado a las medidas de precaución prescritas para el procedimiento antiguo, especialmente cuando se trabaja empleando al propio tiempo sesquisulfuro de hierro. Entonces las masas pueden fundirse en el horno de fusión giratoria, sin que aparezcan perturbaciones debidas a la oxidación del sulfuro de hierro. Además el presente invento ofrece la ventaja de que bastan adiciones relativamente pequeñas de las mezclas de sulfuros necesarias para la obtención de buenas coloraciones negras.

Para obtener esmaltes negros pueden emplear-



163293

se masas de composición muy distinta. A continuación se citan algunos ejemplos:

	I	II	III
Harina de vidrio	26,5 partes	26,5 partes	- partes
Espato calizo	2,6	2,6	11,3
Sosa	16,7	16,7	24,0
Harina de cuarzo	17,4	17,4	36,0
Feldespatos	2,1	2,1	2,1
Carbonato de barita	33,1	33,1	28,0
Sulfuro de bario	4,0	4,0	2,5
Sesquisulfuro de hierro	0,5	0,5	0,5
Bisulfuro de hierro	-	0,3	0,2
Carbón vegetal	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>	<u>0,2</u>
	103,1 partes	103,4 partes	104,8 partes

Las mezclas se funden en la forma ordinaria, por ejemplo en el horno de fusión, a 1.000-1.100°, se granulan en agua y se muelen como habitualmente con agua y portadores de suspensión, como arcilla y bentonitas.

Para obtener los esmaltes negros las masas reciben en general de un 2 hasta un 8 % de mezclas de sulfuros de hierro y sulfuros alcalinotérreos.

Para la realización del procedimiento se ha comprobado que es especialmente adecuado, como ya se ha dicho, el sulfuro de bario. Si se emplean varios sulfuros alcalinotérreos, se procederá adecuadamente reemplazando el sulfuro de bario hasta un 50 % por sulfuro de calcio, sulfuro de estroncio o ambos. Si se emplea también sulfuro alcalino, el sulfuro o sulfuros alcalinotérreos pueden reemplazarse por sulfuro alcalino en un



163293

40 % aproximadamente.

Según una forma de realización del invento, a los granos de esmalte teñidos o previamente coloreados de negro con ayuda de sulfuros metálicos, se les añaden en el molino sustancias adicionales mediante las cuales los esmaltes coloreados de negro se pueden mejorar más aún. Como tales se emplean, por ejemplo, ciertos óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, cromatos de los mismos o sus mezclas. Los cuerpos negros por los procedimientos habituales de incandescencia a altas temperaturas, como el óxido de cobalto, el óxido de cobalto y níquel y el óxido de cobre, no han dado, sin embargo, buenos resultados como adiciones de molienda. Si, según el invento, se añaden tales óxidos metálicos en el molino a los granos teñidos de negro, con sulfuros en vez de esmaltes de negro intenso se obtienen productos de color gris a gris negruzco. En cambio se obtienen buenos resultados si a los granos de esmalte con sulfuros metálicos teñidos previamente o coloreados de negro, se les añaden en el molino pequeñas cantidades de los llamados cuerpos negros de alta dispersión. Estos cuerpos negros de alta dispersión se pueden obtener de los correspondientes carbonatos o hidratos mediante una descomposición térmica cuidadosa. Han dado buenos resultados, entre otras, las adiciones en el molino formadas por mezclas de hidrato de óxido de cobre e hidrato de óxido de níquel en proporción de 1 : 1 a 1 : 2. La adición de cuerpos negros en el molino puede alcanzar, por ejemplo, a 0,5-2,5% aproximadamente. Para obtener cuerpos negros de alta



163293

5 dispersión se puede, por ejemplo, obtener hidratos de óxidos metálicos, como el de óxido de cobre o el de óxido de níquel, o mezclas de ambos, descomponiendo cuidadosamente los correspondientes carbonatos metálicos, por ejemplo, a temperaturas de unos 500-550°, y añadiendo en el molino los correspondientes hidratos de óxidos metálicos. Al cocer los esmaltes así obtenidos los hidratos de óxidos metálicos se convierten en los óxidos metálicos de alta dispersión.

10 La cocción de los esmaltes negros obtenidos según el invento puede realizarse en las gamas de temperatura habituales, por ejemplo, a 820-880°. Si para fines especiales los esmaltes se han de cocer a temperaturas más elevadas, por ejemplo, entre 900 y 950°, es especialmente recomendable añadir en el molino pequeñas cantidades de cuerpos negros.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 26 de Octubre de 1942, bajo el número D. 89.041 VI/48c, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

=====

---- N O T A ----

=====

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:



163293

1º. Un procedimiento para obtener esmaltes negros, caracterizado por que como colorante negro se emplea sulfuro de hierro juntamente con un sulfuro alcalinotérreo, con preferencia sulfuro de bario.

5

2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que se emplea sulfuro de hierro, preferentemente bisulfuro, juntamente con sesquisulfuro de hierro, con preferencia empleando los sulfuros de hierro en forma de una mezcla de 75 % aproximadamente de sesquisulfuro con 40-25 % aproximadamente de bisulfuro de hierro.

10

3º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. y 2º., caracterizado por que a la masa del esmalte se le incorpora de un 2 a un 8 % aproximadamente de una mezcla de sulfuro de hierro, con preferencia bisulfuro y sesquisulfuro, con un sulfuro alcalinotérreo, con preferencia sulfuro de bario.

15

4º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. a 3º., caracterizado por el empleo de mezclas que contienen como un 50-20 % de sulfuro de hierro y un 50-80 % de sulfuro alcalinotérreo.

20

5º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. a 4º., caracterizado por que el sulfuro alcalinotérreo se reemplaza en parte por sulfuro alcalino.

25

6º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. a 5º., caracterizado por que a los granos de esmalte teñidos de negro o previamente coloreados de negro con sulfuros metálicos, se les añaden en el molino



163293

pequeñas cantidades de cuerpos negros de alta dispersión, por ejemplo, óxidos metálicos, solos o agrupados, como los que pueden obtenerse de los correspondientes carbonatos o hidratos por medio de una cuidadosa des-
 5 composición térmica.

7°. Un procedimiento para obtener esmaltes negros.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 5 OCT. 1943

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder