



P.- 21.105

267164

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 5 de Mayo de 1.961, con el Núm. 267.164 .

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

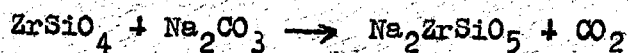
a nombre de ASSOCIATED LEAD MANUFACTURERS LIMITED, entidad británica, establecida en Clements House, 14-18 - Gresham Street, Londres, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE OXIDO DE CIRCONIO EXENTO DE FOSFORO".

Este invento proporciona un método perfeccionado para obtener óxido de circonio de sus minerales.

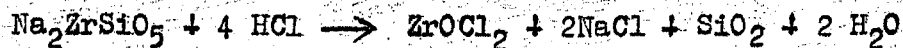
5 Un método conocido para obtener circonio de sus minerales está descrito en la Memoria de la Patente británica Núm. 627.493. Según este método, el mineral de circonio es mezclado con una cantidad de carbonato sódico o potásico en ligero exceso de la proporción necesaria para formar silicato de sodio y circonilo y es calcinado a la temperatura de 950° - 1.000° C. Tiene lugar la siguiente
10 reacción:

267164



La torta sinterizada resultante, es hecha reaccionar después con ácido clorhídrico teniendo lugar la siguiente - reacción:

5



10

Después de separar la sílice precipitada, la solución de cloruro de circonilo es tratada con ácido sulfúrico y calentada para precipitar el sulgato básico de circonio que es descompuesto después para obtener el óxido de circonio, bien calentando directamente o haciéndolo reaccionar primero con un álcali y calentado finalmente para deshidratar el óxido hidratado.

15

Cuando el óxido de circonio preparado de esta manera, es utilizado para la fabricación de pigmentos cerámicos azules calentando una mezcla de óxido de circonio, sílice, metavanadato amónico y fluoruro de sodio, como se describe en la Memoria de la Patente británica Núm. 625.448, el pigmento resultante tiene un matiz malváceo y no el color azul turquesa que se desea y que se obtiene cuando se emplea óxido de circonio químicamente puro.

20

25

Nuestras investigaciones han demostrado que esto es debido al hecho de que el óxido de circonio obtenido del mineral según el método antes indicado, contiene una pequeña cantidad de fósforo procedente del mineral de circonio, en el cual hay fósforo como impureza en proporción de 0,05 % en peso, aproximadamente.

30

El invento proporciona un procedimiento para fabricar óxido de circonio exento de fósforo, a partir de mineral de circonio calentando el mineral con carbonato sódico o

267164



potásico, descomponiendo el silicato de sodio o potasio y circonilo resultante mediante un tratamiento con ácido clorhídrico y convirtiendo después el cloruro de circonilo resultante en óxido de circonio, caracterizado por el hecho de que el fósforo es eliminado al estado de fosfato de un metal alcalino, soluble, como fase previa para la descomposición del silicato de sodio y circonilo por el ácido.

El invento comprende el óxido de circonio exento de fósforo, fabricado por el procedimiento indicado más arriba.

Un pigmento de la composición dicha fabricado con este óxido de circonio, tiene el deseado color azul turquesa.

El procedimiento según el invento, puede ser llevado a cabo sinterizando el mineral de circonio con la cantidad estequiométrica o un ligero exceso de carbonato sódico o potásico, extrayendo el silicato de sodio o potasio y circonilo resultante con una solución de hidróxido sódico o potásico, eliminando así el fósforo al estado de fosfato sódico o potásico soluble, descomponiendo el silicato mediante un tratamiento con ácido clorhídrico, trantando el cloruro de circonilo resultante para precipitar el sulfato básico de circonio y calentando el precipitado resultante.

Alternativamente, el mineral puede ser sinterizado con un exceso de carbonato sódico o potásico, en cantidad no inferior al 15 % en peso, extrayendo el silicato de sodio o potasio y circonilo resultante con agua, para eliminar el fosfato sódico o potásico y llevando a cabo después

267164



la descomposición del silicato con el ácido, como anteriormente.

Los ejemplos que siguen ilustran, por vía de comparación, el efecto sobre el color de un pigmento azul de vanadio-circonio, del empleo de un óxido de circonio obtenido del mineral de circonio por el método convencional y del empleo del óxido de circonio exento de fósforo, obtenido del mineral de circonio, de acuerdo con el invento.

10 1.- Ejemplo del efecto del fósforo sobre un pigmento azul.

Una mezcla íntima de 434 g. de arena circonifera finamente molida y 276 g. de carbonato sódico, fué calcinada durante una hora a 900- 1.000° C. El producto fué pulverizado y añadido a 1.260 ml. de ácido clorhídrico (densidad 1,16) diluido con 630 ml. de agua y que había sido calentado previamente. La mezcla fué agitada, digerida después en caliente durante varias horas, lavada con agua caliente y filtrada. Se obtuvieron 1.650 ml. de filtrado que contenían 100 g/litro de ZrO_2 y al que se añadieron 43 ml. de ácido sulfúrico (densidad 1,84). La solución fué hervida, con agitación durante una hora, con adición continua de agua para obtener un volumen final - doble del primitivo. El sulfato básico de circonio precipitado, fué lavado por decantación hasta eliminación total de cloruros, hidrolizado por adición de 160 ml. de amoníaco (densidad 0,880) y lavado hasta eliminación de sulfatos. El producto fué calcinado durante una hora a 900° C. El pigmento azul de vanadio-circonio fabricado con el óxido resultante, tenía una tinta malva debido a la pre-



267164

sencia de fósforo en el óxido.

2.- Ejemplo de la eliminación del fósforo con hidróxido sódico.

5 5,03 kg. de arena circonífera finamente molida fueron mezclados con 3,35 kg. de carbonato sódico. La mezcla
10 fué calcinada durante una hora a 950° - 1.000° C obteniéndose 6 1/4 kg. de silicato de sodio y circonilo, que fué
 pulverizado y añadido a una solución de 6 1/4 kg. de sosa
 caústica en 18 litros de agua. La papilla fué agitada intensamente y calentada a 65-70° C durante 10 horas. Se dejó
 posar la parte sólida, la solución caústica fué decantada y el silicato de sodio y circonilo extraído fué lavado
 por decantación hasta quedar sustancialmente exento de
15 álcali. 750 g. del producto húmedo que contenía 500 g. de $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ fueron añadidos a 1.120 ml. de ácido clorhídrico
 (densidad 1,16) diluido con 310 ml. de agua. La mezcla fué agitada, digerida en caliente durante 3 horas, lavada
 con agua caliente y filtrada, obteniéndose 1.480 ml. de -
20 filtrado que contenían 113 g./litro de ZrO_2 . 330 ml. fueron diluidos hasta 370 ml. y se añadieron 10 ml. de ácido sulfúrico
 (densidad 1,84). La solución fué hervida agitando constantemente durante una hora, añadiendo agua continuamente
 durante una hora, añadiendo agua continuamente para
25 obtener un volumen final de 740 ml. el sulfato básico de circonio precipitado fué lavado por decantación hasta eliminar
 los cloruros, hidrolizado por adición de 40 ml. de amoníaco (densidad 0,880) y vuelto a lavar por decantación
 hasta la eliminación de los sulfatos. El óxido hidratado
30 de circonio resultante, fué calcinado durante una hora a

207164



900° C. Un pigmento azul de vanadio-circonio preparado con el óxido resultante tenía el deseado color turquesa.

3.- Eliminación del fósforo con un exceso de carbonato sódico.

5

10

15

20

25

30

500 g. de arena circonifera finamente molida fué mezclada íntimamente con 362 g. de carbonato sódico. La mezcla fué calcinada durante 2 horas a 950° - 1.000° C. El producto fué molido húmedo y diferido después durante varias horas con agua caliente (1 1/4 litros aproximadamente). El líquido que sobrenadaba fué decantado y el residuo digerido durante varias horas con más agua caliente (1 litro aproximadamente). El líquido que sobrenadaba - fué decantado otra vez y el residuo añadido a 1.450 ml. de ácido clorhídrico (densidad 1,16) agitando. La mezcla fué digerido en caliente durante toda la noche. El producto fué extraído con agua caliente y filtrado, obteniéndose 2.490 ml. de filtrado que contenían 70 g./litro de óxido de circonio. El sulfato básico de circonio fué precipitado en este líquido y convertido en óxido como se describe en el ejemplo 2. Un pigmento azul de vanadio-circonio preparado con el óxido, tenía el deseado color turquesa.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 24 de Mayo de 1.960, bajo el número 18.308, se acoge a los beneficios del artículo 51 - del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



267164

- N O T A -

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

1º. - Un procedimiento para la fabricación de óxido de circonio exento de fósforo a partir de mineral de circonio, calentando el mineral con carbonato sódico o potásico, descomponiendo el silicato de circonilo y sodio o potasio resultante por tratamiento con ácido clorhídrico y convirtiendo luego el cloruro de circonilo resultante en óxido de circonio, caracterizado porque el fósforo se retira como fosfato metálico alcalino soluble como preparación a la descomposición ácida del silicato de circonilo y sodio.

2º. - Un procedimiento según el punto 1º, que incluye las operaciones de sinterizar el mineral de circonio, con la cantidad estequiométrica o un ligero exceso de carbonato sódico o potásico, extraer el silicato de circonilo y sodio o potasio resultante con una solución de hidróxido sódico o potásico y eliminar con ello el fósforo como fosfato soluble de sodio o potasio, y efectuar luego la descomposición con ácido del silicato de circonilo y sodio o potasio.

3º. - Un procedimiento según el punto 1º, que incluye las operaciones de sinterizar el mineral de circonio con un exceso de carbonato sódico o potásico no menor de 15% en peso, extraer el silicato de circonilo y sodio o potasio resultante con agua para retirar fosfato sódico.

267164



o potásico y efectuar luego la descomposición por ácido del silicato de circonilo y sodio o potasio.

5 4º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el cloruro de circonilo se convierte en óxido de circonio por tratamiento con ácido sulfúrico para precipitar sulfato básico de circonio y calentar el precipitado resultante.

5º. - Un procedimiento para la fabricación de óxido de circonio exento de fósforo.

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

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, 5 JUN 1934
P. A.

Arte