



267165

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 5 de Mayo de 1.961, con el número 267.165.

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 "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PIGMENTOS DE VANADIO Y ZIRCONIO PARA VIDRIADOS DE CERAMICA".-

Este invento se refiere a pigmentos de vanadio-circonio para empleo en la fabricación de esmaltes para cerámica, del tipo que comprende una mezcla calcinada de óxido de circonio, silice, fluoruro de sodio (u otro haluro de un metal alcalino) y vanadato amónico (u otra fuente de pentóxido de vanadio), consistiendo esencialmente el producto calcinado en silicato de circonio con vanadio presente en la red espacial del cristal. Estos pigmentos tienen color azul turquesa y contienen 100 partes en peso de óxido de circonio, 48-8-50 partes en peso de silice, 3-15 par-

267165



tes en peso de vanadato amónico y 1,8-9 partes en peso de fluoruro sódico. La cantidad de silice presente debe ser, por lo menos, suficiente para combinarse sustancialmente con todo el óxido de circonio, la cantidad
5 de fluoruro, sódico (que actua como catalizador para favorecer la formación del silicato de circonio) deber ser suficiente para asegurar virtualmente su combinación total con el óxido de circonio, siendo la cantidad óptima un 3,6 % aproximadamente del peso del óxido de circonio
10 y la cantidad óptima de vanadato amónico (o el equivalente en otros compuestos de vanadio) del 6,09 % del peso del óxido de circonio. La presencia de una menor cantidad de vanadato amónico que la indicada, debilita el color y la presencia de mayor cantidad refuerza el
15 color con tal de que haya un aumento proporcional en la cantidad de fluoruro sódico pero a expensas de un consumo de vanadio que no está en proporción con el aumento de intensidad del color.

Un ejemplo típico de la fabricación de un pigmento azul de esta clase es el siguiente:
20

10 gramos de óxido de circonio fueron agitados con una mezcla patrón íntima, de 4,96 gramos de silice, 0,36 gramos de fluoruro sódico y 0,609 gramos de vanadato amónico y el producto fué calentado hasta 950 ° C durante un periodo de 3 horas y mantenido, a esta temperatura durante una hora. Se obtuvo un pigmento de color azul turquesa.
25

El presente invento está basado en nuestro descubrimiento de que el color de los pigmentos de vanadio-circonio puede ser modificado con la incorporación de pequeñas
30



267165

cantidades de otros elementos a la red espacial cristalina del silicato de circonio.

El invento proporciona un pigmento de vanadio-circonio del tipo antes mencionado que contiene, en
5 la red espacial del silicato de circonio, como modificador del color, 0,1-1 % de fósforo; 0,1-2 % de arsénico o 0,5-25 % de bismuto, o 0,5-15% de bismuto y 0,1-3 % de ytrio o 0,2-6 % de lantano o 0,2-6 % de neodimio; o 0,1-2 % de manganeso, todos estos porcentajes
10 son porcentajes en peso del óxido de circonio presente en el pigmento.

El fósforo y el arsénico son incorporados a la mezcla a calcinar en forma de oxiácidos solubles en agua o de sus sales solubles en el agua en tanto que el bismuto, ytrio, lantano, neodimio y manganeso son incorporados como óxidos o como compuestos que dan óxidos
15 al ser calentados. Así, el manganeso puede ser incorporado en forma de compuesto manganeso que dará óxido de manganeso al ser calentado.

La incorporación del fósforo o el arsénico al pigmento, produce pigmentos de un color malva definido y agradable. El compuesto de fósforo o de arsénico puede ser añadido a la mezcla patrón es decir, a la mezcla que ha de ser calentada con el óxido de circonio para
20 formar el pigmento o puede ser incorporado al óxido de circonio durante el proceso de obtención del último a partir del mineral de circonio. Así, el compuesto de fósforo o de arsénico puede ser añadido a una solución de cloruro de circonilo obtenida por sinterización del
25 mineral de circonio con carbonato sódico y extracción de la torta sinterizada resultante con ácido clorhídrico.



267165

El color producido en el pigmento depende de la proporción de fósforo o arsénico que, de preferencia debe ser de 0,2-0,3 % en peso del óxido de circonio presente en el caso del fósforo y de 0,4-0,6 % en el caso del arsénico. Con cantidades menores, el color se aproxima más al turquesa del conocido pigmento no modificado cuanto más pequeña sea la cantidad añadida. Por encima de los límites indicados, la adición de más fósforo o arsénico, dá por resultado una pérdida en la intensidad del color que se vuelve marcadamente más pálido con 0,5 % de fósforo o 1% de arsénico, aproximadamente. Si se emplean mezclas de arsénico y fósforo, el efecto sobre el color es similar, con tal de que se tenga en cuenta que una parte de fósforo es equivalente a 2,5 partes de arsénico.

Los que siguen, son ejemplos de la fabricación de pigmentos que contienen fósforo y arsenico.

1. Adición de fósforo a la mezcla patrón

Se hizo una mezcla patrón amasando 4,96 g. de sílice, 0,36 g. de fluoruro sódico, 0,609 g. de metavanadato amónico y 0,5 ml. de una solución acuosa de ácido fosfórico que contenía 0,063 g. de H_3PO_4 . La mezcla fue secada a 100° C., reducida a polvo de nuevo y mezclada, agitando suavemente, con 10 g. de óxido de circonio. La cantidad de fósforo incorporada de este modo, fué de 0,2% en peso del óxido de circonio. Calentando a 950° C. como antes se ha dicho en la preparación del azul turquesa, se obtuvo un pigmento que tenía un agradable y marcado color malva.

2. Incorporación del fósforo al óxido de circonio.



7165

A 400 mls de solución de oxiclóruo de circonio que contenía el equivalente de 100 g. de óxido de circonio por litro, se añadieron 10,4 mls de ácido sulfúrico (densidad 1,84) y se llevó la solución a ebullición. Una solución de 0,55 g. de fosfato de sodio anhidro en 150 mls de agua, fué añadida a la solución hirviente a velocidad uniforme durante un periodo de 20 minutos, continuando la ebullición durante otros 40 minutos, durante los cuales se añadió agua a velocidad uniforme hasta que el volumen total de líquido fué de 800 mls. Se dejó el precipitado en reposo durante 2 horas, en contacto con el líquido madre, se decantó después y el precipitado fué lavado por decantación hasta que el líquido separado no dió reacción de cloruros al ser ensayado con la solución de nitrato de plata. El sulfato básico de circonio resultante fué tratado con 500 mls de agua y 40 mls de solución de amoníaco (densidad 0,880) y el óxido de circonio hidratado obtenido fué lavado con agua hasta eliminar totalmente el ion sulfato antes de calcinarlo a 900° C. durante una hora para obtener el óxido de circonio anhidro. El análisis químico indicó que virtualmente todo el fósforo añadido a la solución de oxiclóruo de circonio, había pasado al óxido de circonio final, el cual, mezclado con sílice, metavanadato amónico y fluoruro sodico en las proporciones indicadas anteriormente y calcinado a 950° C., dió un color malva semejante al obtenido en el ejemplo 1.

3.- Incorporación del arsénico a la mezcla patrón.

Fué preparada una mezcla patrón pesando 4,96 g.



7165
de sílice, 0,36 g. de fluoruro sódico, 0,609 g. de metavanadato amónico y una solución hecha disolviendo -
0,066 g. de óxido arsenioso en 0,5 ml de solución acuosa al 10% de hidróxido sódico. La pasta resultante -
5 fué secada, reducida a polvo, mezclada con 10 g. de óxido de circonio y calcinada como antes se ha dicho. De nuevo se obtuvo un color malva. La proporción de arsénico en este caso fué del 0,5 % del peso de óxido de circonio.

10 4.- Incorporación del arsénico al óxido de circonio

Una muestra de óxido de circonio que contenía 0,4% de arsénico fué preparada por el método descrito en el ejemplo 2, sustituyendo la solución de fosfato sódico por una solución de ácido arsénico preparada disolviendo 0,21
15 g de óxido arsenioso en 10 mls de ácido nítrico concentrado, evaporando casi a sequedad y disolviendo el residuo en 150 mls de agua. El óxido de circonio resultante de este tratamiento dió un color malva cuando fué calentado con la mezcla patron de sílice, fluoruro sódico y vanadato amónico como en el ejemplo 3.
20

Los siguientes son ejemplos que ilustran el efecto de la adición en las proporciones ya indicadas de bismuto, solo o junto con ytrio, lantano, neodimio, y manganeso a una mezcla de 10 g de ZrO_2 , 4,96 g. de SiO_2 , 0,36 g
25 de NaF y 0,609 g. de NH_4VO_3 . En cada caso el pigmento fué hecho moliendo los materiales constituyentes, a excepción del óxido de circonio; para tener una mezcla uniforme, - agitando después el óxido de circonio cristalizado con la mezcla y calcinando finalmente a $950^\circ C$. Esta temperatura
30 es suficiente para asegurar la conversión completa de -



267165

los ingredientes en un silicato pero no tan elevada como para causar la volatilización de cualquiera de los constituyentes metálicos.

	0,375 g.	Bi ₂ O ₃		azul verdoso
5	0,65 g.	"		verde
	0,89 g.	"		amarillo verdoso
	2,3 g.	"		amarillo pálido
	0,56 g.	Bi ₂ O ₃ y 0,2 g. Y ₂ O ₃		amarillos verdoso pálido
	0,56 g.	" 0,3 "		amarillo pálido
10	0,56 g.	" 0,6 La ₂ O ₃		marrón pálido
	0,56 g.	" 0,6 Nd ₂ O ₃		amarillo marrón pálido
	0,15 g.	LnO ₂		verde mar
	0,25 g.	"		gris verdoso

15 Los pigmentos fabricados según el invento pueden ser incorporados a una mezcla para esmalte como sigue:

	Frita (composición como se indica mas adelante).....	75 g
	Pigmento según cualquiera de los ejemplos anteriores.....	7,5 g
	Caolin.....	3,75 g
20	Agua.....	75 mls.

Esta mezcla fue molida durante 4 horas, pulverizada sobre una loseta y calentada a 1.050°C.

Composición de la frita

	Feldespató potásico.....	46,9 %
25	Silice.....	14,6 %
	Creta.....	15,1 %
	Carbonato bórico.....	13,0 %
	Bórax anhidro.....	4,7 %
30	Caolín.....	2,6 %



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 24 de Mayo de 1960 núm. 18.309, 14 de Noviembre de 1960, números 39.047 y 39.048 y 20 de Enero de 1961, núm. 2.418, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10

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

1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de pigmentos de vanadio y circonio para vidriados de cerámica, que contienen en la red cristalina de silicato de circonio, como modificador de color, 0,1 a 1% de fósforo; o 0,1 a 2% de arsénico; o 0,5 a 25% de bismuto; o 0,5 a 15% de bismuto y o bien 0,1 a 3% de ytrio; o 0,2 a 6% de lantano o 0,2 a 6% de neodimio; o 0,1 a 2% de manganeso; siendo todos los porcentajes en peso del óxido de circonio en el pigmento.

2º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 0,2 a 3% de fósforo.

3º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 0,4 a 0,6% de arsénico.

4º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 3,75 % de óxido de bismuto.

5º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales



287165

el pigmento contiene 6,5% de óxido de bismuto.

6º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 8,9% de óxido de bismuto.

5 7º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 23% de óxido de bismuto.

8º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 5,6% de óxido de bismuto y 2% de óxido de ytrio.

10 9º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 5,6% de óxido de bismuto y 3% de óxido de ytrio.

10º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 5,6% de óxido de bismuto y 6% de óxido de lantano.

15 11º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 5,6% de óxido de bismuto y 6% de óxido de neodimio.

12º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 1,5% de dióxido de manganeso.

20 13º.- Mejoras según el punto 1º, según las cuales el pigmento contiene 2,5% de dióxido de manganeso.

25 14º.- Mejoras introducidas en la preparación de pigmentos según el punto 1º, según las cuales se mezcla un fosfato soluble en agua, con sílice, fluoruro sódico, metavanadato amónico y óxido de circonio y se calcina la mezcla resultante.

30 15º.- Mejoras en la preparación de pigmentos según el punto 1º, que comprenden mezclar ácido arsenioso con sílice, fluoruro sódico, metavanadato amónico y óxido de circonio y calcinar la mezcla resultante.

267165



16º.- Mejoras en la preparación de pigmentos según el punto 1º, según las cuales se mezcla dióxido de manganeso con sílice, fluoruro sódico, metavanadato amónico y óxido de circonio y se calcina la mezcla resultante.

17º.- Mejoras en la preparación de pigmentos según el punto 1º, según las cuales se mezcla óxido de bismuto con sílice, fluoruro sódico, metavanadato amónico y óxido de circonio y se calcina la mezcla resultante.

18º.- Mejoras introducidas en la preparación de pigmentos según el punto 1º, según las cuales se mezcla una mezcla de óxidos de bismuto e ytrio con sílice, fluoruro sódico, metavanadato amónico y óxido de circonio y se calcina la mezcla resultante.

19º.- Mejoras en la preparación de pigmentos según el punto 1º, que comprende mezclar una mezcla de óxidos de bismuto y lantano con sílice, fluoruro sódico, metavanadato amónico y óxido de circonio y calcinar la mezcla resultante.

20º.- Mejoras según el punto 1º, que comprenden mezclar una mezcla de óxidos de bismuto y neodimio con sílice, fluoruro sódico, metavanadato amónico y óxido de circonio y calcinar la mezcla resultante.

21º.- Mejoras introducidas en la preparación de pigmentos según el punto 1º, que comprenden calentar una mezcla de soluciones de fosfato sódico y oxiclорuro de circonio con ácido sulfúrico, tratar el sulfato básico de circonio precipitado con amoníaco, calcinar el óxido de circonio hidratado resultante, mezclar el óxido de circonio anhidro resultante con sílice, fluoruro sódico y metavanadato amónico y calcinar la mezcla resultante.



267163

22º.- Mejoras introducidas en la preparación de un pigmento según el punto 1º, que comprende calentar una mezcla de una solución de ácido arsénico, oxiclورو de circonio con ácido sulfúrico, tratar el sulfato básico de circonio precipitado con amoníaco, calcinar el óxido de circonio hidratado resultante, mezclar el óxido de circonio anhidro resultante con sílice, fluoruro sódico y metavanadato amónico y calcinar la mezcla resultante.

23º.- "Mejoras introducidas en la fabricación de pigmentos de vanadio y circonio para vidriados de cerámica".

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

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

14 JUN 1951