

16 FEB. 1965

305869

P.- 27.894

Rehecha I.



305869

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 10 de Noviembre de 1.964, con el núm. 305.869

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 METODO DE FABRICAR UNA FRITA SUSTANCIALMENTE TRANSPARENTE
QUE CONTIENE CIRCONIO".

Las fritas cerámicas que contienen borosilicatos de -
un metal alcalino y un metal alcalinotérreo, y opacificadas -
con silicato de circonio, se fabrican hasta ahora fundiendo -
los materiales constituyentes a temperaturas de hasta 1300°C,
5 y el circonio está presente en la frita en forma de silicato,
y en forma de una fase separada de los demás ingredientes. -
Para fabricar vidriado, esta frita es molida en húmedo con -
pigmentos y otros ingredientes, y el circonio está presente -
10 en el vidriado después de la cocción sobre un artículo de al-
farería, en sustancialmente la misma forma que en la que fué-



16

añadido originalmente a la mezcla a partir de la cual fué fabricada la frita, ésto es, en forma de silicato de circonio.

5 Se sabe producir una frita que no contenga nada de -
circonio, y añadir el circonio, bien en forma de óxido o en forma
de silicato finamente molido, en la forma de acción en molino al-
vidriado. Por su mas alto índice de refracción, el óxido daría -
una mayor opacidad que el silicato, pero sería mas caro, puesto -
que ha de ser producido a partir de silicato natural.

10 La presente invención provee una frita cerámica sus -
tancialmente transparente que contiene circonio, en la que la ma-
yoría del circonio está presente en disolución en los demás cons-
tituyentes de la frita. La frita consta de una disolución sobre -
enfriada de los silicatos arriba mencionados, en la que se di -
suelve el constituyente que lleva circonio. Según las condiciones,
15 el circonio puede estar presente de modo que sea precipitado sub-
siguientemente en forma de óxido de circonio, en forma de silica-
to de circonio, o parcialmente como óxido de circonio y parcial -
mente como silicato de circonio. Normalmente, por lo menos un -
20 90% del circonio está presente en disolución. Cuando se fabrica
un vidriado a partir de tal frita, y es recocido sobre un artí -
culo de alfarería, el circonio es precipitado parcialmente como -
óxido y parcialmente como silicato. La forma exacta en que es -
precipitado el circonio depende de factores tales como la com -
25 posición del vidriado y la temperatura a la que es cocido, pero
el material resultante tiene una opacidad que es excepcionalmente
alta. Esto es porque el constituyente que contiene circonio del -
vidriado es precipitado de la disolución durante la cocción, y -
es por consiguiente de mucho más fino tamaño de partícula que el -
30





que podría alcanzarse por molienda. La opacidad del vidriado es -
así mucho más alta que la de un vidriado producido a partir de -
una frita de, por otro lado, idéntica composición en la que el -
circonio está presente como partículas finas en forma de fase -
5 separada, o de un vidriado al que ha sido añadido el circonio en
forma de adición en molino de óxido de circonio o silicato de cir-
conio finamente molido.

La frita arriba mencionada puede ser fabricada calentando una mezcla de silicato de circonio y los demás ingredientes de
10 la frita hasta una temperatura suficiente para asegurar que el -
total o casi el total de los constituyentes de la frita que con-
tienen circonio llegan a disolverse en los demás ingredientes, y-
después enfriar rápidamente la mezcla. Así, pues, la mezcla pue-
de ser calentada hasta una temperatura que exceda de 1.500°C, en
15 un horno eléctrico.

Este método es altamente ventajoso porque permite que el -
circonio se incorpore a la mezcla de los polvos utilizados para -
producir la frita en forma de arena de circón disponible comercial-
mente. Al calentar hasta 1500°C. o más, las partículas relativa-
20 mente gruesas de arena de circón son disueltas, como tales o to-
tal o parcialmente después de la conversión en óxido de circonio,
en los demás constituyentes de la frita. Como resultado, se con-
sigue un vidriado de alta opacidad, como se ha explicado arriba.

Quando se calienta la mezcla de polvos, el silicato de -
25 circonio tiende a descomponerse en óxido de circonio y sílice, y -
se cree que esta reacción de descomposición tiene lugar a una -
temperatura en el intervalo de 1500°-1800°C. El grado hasta el -
que esta reacción procede hasta su finalización, o hasta el que-
es total o parcialmente invertida, depende de la naturaleza de -
30



los demás constituyentes de la frita, y de la temperatura y la -
duración de la calefacción, que debe, en cualquier caso, ser su -
ficiente para asegurar la disolución, en los demás ingredientes, -
de sustancialmente la totalidad de los constituyentes que contienen
5 circonio. La presencia final del circonio en forma de óxido, más bien
que de silicato, es altamente deseable, puesto que la opacidad del -
vidriado será mayor cuando el circonio es precipitado como óxido, -
más bien que como silicato, debido al más alto índice de refracción
del óxido de circonio. La conversión del silicato de circonio a óxi-
10 do de circonio en la mezcla, es favorecida cuando la mezcla contie-
ne ingredientes que son más básicos que el óxido de circonio, y por
consiguiente tienden a combinarse con la sílice producida por la -
reacción de descomposición. Es necesario un enfriamiento rápido -
con el fin de mantener en disolución el constituyente o constitu-
15 yentes que contienen circonio.

Hemos obtenido resultados satisfactorios utilizando un -
horno eléctrico de 3 fases, suministrando aproximadamente 50,8 Kg. -
de materia prima al extremo de carga a intervalos de 1 hora, y san-
20 grandando a intervalos de 3 horas. La frita sangrada fué dejada caer en
agua en una corriente fina a 1550°C, o a temperatura más alta, que
depende de la cantidad de circonio en la carga inicial, y de la na-
turaleza de los demás constituyentes que forman la frita.

La composición de la frita no es crítica, y puede variar -
25 ampliamente como se muestra en los siguientes ejemplos de mezclas -
usadas para producir fritas que contienen circonio considerablemen-
te transparentes. En casos extremos, en que la velocidad de enfria-
30 miento es insuficiente, puede suceder, después del sangrado, preci-

3 5839



pitación parcial del circonio para formar una fase opaca finamente dividida; pero este material, cuando se muele y se aplique en forma de un vidriado, mostrará exactamente las mismas buenas cualidades que la fritada completamente transparente, porque el circonio ha estado en la fritada fundida durante el proceso de disolución, con precipitación subsiguiente.

Los siguientes son ejemplos de fritadas típicas de acuerdo con la invención. En todos los casos las proporciones de los ingredientes son proporciones en peso.

10 Ejemplo 1.- Horneado a aproximadamente 1500°C.

	<u>%</u>
Feldespatos.	28,0
Arena (SiO ₂)	20,0
15 Silicato de circonio.	11,0
Bórax deshidratado.	11,1
Blanco de España.	10,0
Caolín.	9,6
Acido bórico.	6,5
20 Oxido de cinz.	2,8
Nitrato de potasio.	1,0
	<hr/>
	100,0
	<hr/>

25 Ejemplo 2.- Horneado a aproximadamente 1600 °c.

Arena.	31,1
Silicato de circonio.	25,0
Bórax deshidratado.	15,0
Blanco de España.	7,0
30 Caolín.	17,5.



16 FEB 1950

	%
Acido bórico.	4,0
Nitrato de potasio.	<u>0,4</u>
	<u>100,0</u>

5

Ejemplo 3.- Horneado a aproximadamente 1700°C.

	%
Silicato de circonio.	50,0
Arena (SiO ₂).	10,1
10 Acido bórico.	8,0
Blanco de España.	7,9
Caolin.	5,6
Bórax deshidratado.	3,5
Feldespató.	<u>14,9</u>
15	<u>100,0</u>

Ejemplo 4.- Horneado a aproximadamente 1550°C.

	%
Feldespató.	24,0
20 Arena de circón.	19,6
Acido bórico.	14,4
Caolín.	11,9
Arena.	10,4
Blanco de España.	9,4
25 Pichers.	7,2
Bórax deshidratado.	1,8
Oxido de cinz.	<u>1,3</u>
	<u>100,0</u>

30



16

5 Cuando la frita del Ejemplo 2 es tratada por calor -
 como lo sería en cocción para vidriar, el precipitado que se -
 forma contiene sustancialmente iguales proporciones en peso de -
 óxido de circonio y de silicato de circonio. En el caso de la -
 frita del ejemplo 4, bajo condiciones similares el circonio está
 presente sustancialmente como óxido de circonio enteramente.

10 La composición y las condiciones de cocción del vi -
 driado influirán sobre la forma en que el circonio es precipi -
 tado en el vidriado.

15 Además de proveer una frita que produce un vidriado -
 de más alta opacidad, la invención tiene la ventaja de que a -
 causa de la homogeneidad de la frita, en la que el circonio es -
 tá presente en forma disuelta, a diferencia de en forma de fase
 separada, el alfarero se asegura el que los resultados serán -
 reproducibles, ya que se evita cualquier tendencia del consti -
 tuyente de la frita que contiene circonio a separarse.

20 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en -
 Gran Bretaña el 12 de Noviembre de 1.963, bajo el núm. 44.704,-
 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto -
 sobre Propiedad Industrial.

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se pre -
 sentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de -
 Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1.- Un método de fabricar una frita sustancialmente
 transparente, que contiene circonio, en la cual todo o sustan -
 cialmente todo el circonio está presente en solución en los -

300000



16 FEB 1965

5 otros constituyentes de la frita, que comprende calentar una -
 mezcla de silicato de circonio y de los otros ingredientes de-
 la frita hasta una temperatura suficiente para asegurar que -
 todos o casi todos los constituyentes de la frita que contie -
 nen circonio, se disuelvan en los otros ingredientes de la -
 frita y, seguidamente, enfriar la mezcla con rapidez.

2.- Un método de fabricar una frita sustancialmente -
 transparente que contiene circonio.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
 cede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a má-
 quina por una sola de sus caras.

Madrid,

16 FEB. 1965

P.A.

[Handwritten signature]

39 5839

EM.-

[Handwritten initials]