

308952

14 FEB. 1965

2 - 28.305

D 43.689 VIb/80 b



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS
ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse
9, Frankfurt am Main, República Federal Alemana, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PIGMENTOS ROSA QUE CONTIENEN
MANGANESO Y ALUMINIO"

5

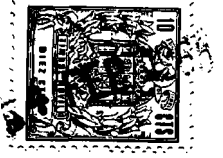
El invento concierne a un procedimiento para la fabri-
cación de pigmentos rosa que contienen manganeso y aluminio,
que son especialmente apropiados para vidriados; pueden ser
utilizados también con buen éxito como colores para vidria-
dos de imprimación.

Según la solicitud de patente alemana nº D 39.807/80b
se fabrican los pigmentos rosa que contienen manganeso y alu-
minio de manera tal que se añaden a la sal de manganeso com-
puestos de aluminio en cantidad usual; para ésto se emplean

compuestos de aluminio que son capaces de reacción durante la calcinación. Además se añaden en cantidades limitadas, como mineralizador, sales alcalinas y/o alcalinoterrreas, que funden por debajo de la temperatura de calcinación del pigmento o se transforman en compuestos fusibles. La mezcla es calcinada entre 800 y 1350°C, preferiblemente entre 900 y 1100°C. Como proporción molar más favorable para la mezcla a calcinar se ha manifestado la de 1 mol de sal de manganeso, calculado como MnO, por 5 a 25 moles de compuesto de aluminio, calculado como Al₂O₃. La proporción molar más favorable entre el manganeso y el mineralizador es la de 1 mol de sal de manganeso, calculada como MnO, por 0,1 a 1,5 moles de mineralizador, calculado como la suma total de los óxidos.

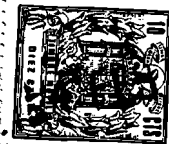
Los productos obtenidos al llevar a cabo este procedimiento deben de ser empleados en primer lugar como componentes colorantes para masas cerámicas, es decir mezclas de arcilla y/o con agentes para desengrasar la arcilla, fundentes y eventualmente también otras materias primas. Con una proporción molar de 1 mol de MnO por 25 moles de Al₂O₃, es decir manteniendo el límite superior arriba citado, corresponden a 1 mol de Al₂O₃, solamente 0,04 moles de MnO. Si se sobrepasa la proporción 1/25, y se elabora por ejemplo una mezcla de 1 mol de MnO por 40 moles de Al₂O₃, corresponden entonces a 1 mol de Al₂O₃, solamente 0,025 moles de MnO. Si no se alcanza el contenido de MnO correspondiente a la proporción molar de 1:25, disminuye cada vez más la intensidad de color del pigmento, paralelamente al contenido de MnO. Tales mezclas no son técnicamente interesantes.

308952



La utilización de los productos obtenidos según el procedimiento descrito como pigmentos para vidriados o su utilización como colores para vidriados de imprimación, no es posible en todos los casos, por ejemplo cuando el ion Mn no ha podido ser incorporado totalmente a la red cristalina del $Al_2 O_3$. En este caso el vidriado forma espuma y el pigmento se descompone parcialmente. Además hay que considerar, que el pigmento se encuentra, en su utilización para masas cerámicas, en un medio ácido, y en su utilización para vidriados y como pigmento para vidriados de imprimación, en medio alcalino; la formación de espuma tiene lugar principalmente en medio alcalino.

Se ha encontrado finalmente, que paralelamente al procedimiento descrito, con un control apropiado de la clase y cantidad del compuesto de manganeso y de los mineralizadores, se pueden fabricar pigmentos rosa, que son muy apropiados tanto como componentes colorantes para vidriados como también para pigmentos de vidriados de imprimación. El procedimiento modificado en este sentido está caracterizado por que, en la mezcla a calcinar, existe una proporción de un mol de sal de manganeso, calculada como MnO , por mas de 25 y hasta 200 moles de compuesto de aluminio, calculado como $Al_2 O_3$, y por mas de 1,5 y hasta de 20 moles de mineralizador, calculado como suma total de oxidos alcalinos y alcalino terreos. La temperatura de calcinación está entre 700 y 1350°C, y preferiblemente entre 750 y 1.100°C. Además se puede dejar de limitarse a las sales alcalinas y/o alcalinoterreas como mineralizadores; en su lugar puede aparecer total o parcialmente una sal de plomo. La similitud química del ion plomo bivalente y de los iones alcalinoterreos

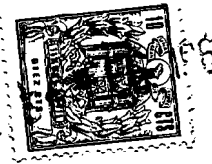


es conocida. Se debe de hacer notar, que existen coincidencias. En el procedimiento descrito en la solicitud de patente alemana nº D 39.807/80b se dá como proporción molar más favorable la proporción de MnO a Al₂O₃ de 1:5 a 25 y en el procedimiento según el invento se dá ésta de 1:> 25 a 200. Se reserva exclusivamente la proporción molar de 1:5 a 15 para los pigmentos que se han de utilizar para masas cerámicas. En la zona, en la que se encuentra la proporción molar de 1:>15 a 25 se obtienen pigmentos, que pueden ser utilizados, por un lado, para masas cerámicas, pero por otro lado también para vidriados, así como en calidad de pigmentos para vidriados de imprimación.

Son posibles también coincidencias similares con relación a la proporción molar de MnO a mineralizador: también los productos obtenidos al existir una proporción de 1 mol de MnO por 0,1 a 1,5 moles de mineralizador, pueden ser empleados para vidriados y como pigmentos para vidriados de imprimación. Como ya se ha citado, se puede escoger además la proporción de un mol de MnO por >1,5 a 20 moles de mineralizador para vidriados y como pigmentos para vidriados de imprimación.

La tabla aneja contiene 15 ejemplos para la fabricación según el invento de pigmentos cerámicos rosa que contienen manganeso y aluminio. El vidriado, en el que se ensayaron los pigmentos en cantidades de 10% en peso, correspondió a la siguiente fórmula de Seger:

K ₂ O : 0,148	Al ₂ O ₃ : 0,408
Na ₂ O: 0,250	
Ca ₂ O: 0,219	SiO ₂ : 2,920
PbO : 0,046	B ₂ O ₃ : 0,447
ZnO : 0,337	



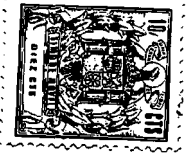
El ensayo, realizado de manera conocida, de los pigmentos para vidriado de imprimación, dió los mismos resultados con relación a la intensidad de color.

5 El grupo A de la tabla abarca los ensayos 1 a 4; como mineralizador se utilizan compuestos alcalinos y alcali-
noterreos, preferiblemente halogenuros.

En el grupo B, está incluido en los ensayos 5 a 12, juntamente con el compuesto alcalino y/o alcalinoterreo, un compuesto de plomo, a saber halogenuro de plomo o $PbSiO_3$;
10 en el ensayo 13 se utiliza solamente PbF_2 como mineralizador.

En el ejemplo 12, la proporción molar $MnO: Al_2 O_3$ es de 1:127, es decir que aquí corresponden a un mol de $Al_2 O_3$ solamente 0,008 moles de MnO . A pesar de esta cantidad extremadamente limitada de sal de manganeso se obtiene con
15 una intensidad media un pigmento, que puede ser utilizado con buen éxito para vidriados y como pigmento para vidriado de imprimación.

En el grupo C están contenidos dos ensayos excepcionales. En el ensayo 14 se trata de un procedimiento de dos
20 etapas. La primera etapa corresponde a un pigmento apropiado para la coloración de masas cerámicas. Con relación al Al_2O_3 existe aquí una proporción molar de 1:4,57. Después de la primera calcinación se añadió nuevamente arcilla y se calcinó una segunda vez. Esta mezcla tiene lugar en cantidades tales, que en la segunda calcinación existe entonces una proporción molar que es apropiada para pigmentos de vidriados y/o para pigmentos de vidriados de imprimación.
25 Al producto obtenido después de la primera calcinación se puede mezclar solo con arcilla, o con arcilla y minerali-
30



zador. Para el ensayo 15 se añadió como componente de aluminio Alfa- Al_2O_3 . La intensidad de color muy reducida hay que atribuirle a que se trata aquí de la forma inactiva del Al_2O_3 .

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 21 de febrero de 1.964, con el número D. 43.689 VIb/80 b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15

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:

20

1.- Un procedimiento para fabricar pigmentos rosa que contienen manganeso y aluminio, según el cual se añaden a la sal de manganeso, compuestos de aluminio que son capaces de reaccionar durante la calcinación, en cantidad usual, preferiblemente de 1 mol de MnO por 5 a 25 moles de Al_2O_3 ,
25 y como mineralizador sales alcalinas y/o alcalino terreas, que funden por debajo de la temperatura de calcinación del pigmento o se transforman en compuestos fusibles, en cantidades limitadas, preferiblemente de un mol de MnO por 0,1 a 1,5 moles de mineralizador, calculados como óxido, y la mezcla es calcinada entre 800 y 1350°C, preferiblemente entre
30



900 y 1100°C, caracterizado por que hay presentes proporciones molares de $MnO:Al_2O_3 = 1:>25$ a 200, y de $MnO:mineralizador$, calculado como óxido, = $1:>1,5$ a 20, y se utilizan temperaturas de calcinación de 700 a 1350°C, preferiblemente de 750 a 1100°C.

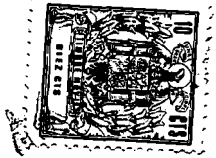
2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden sales de plomo al mineralizador o se utilizan, como mineralizador, sales de plomo sin sal alcalina ni alcalinoterrea .

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se calcina primeramente una mezcla consistente en Mn, Al y mineralizador con alto contenido en manganeso, por ejemplo con una proporción molar de $MnO:Al_2O_3 = 1:5$, y el producto obtenido después de la calcinación se mezcla con un compuesto de aluminio, y eventualmente también con mineralizador, en cantidades tales que después de su adición las proporciones molares están dentro de los límites de $MnO:Al_2O_3 = 1:>25$ a 200, y de $MnO:mineralizador$, calculado como óxido, = $1:>1,5$ a 20, y seguidamente se somete la mezcla a un segundo proceso de calcinación.

4.- Un procedimiento para fabricar pigmentos rosa que contienen manganeso y aluminio.

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

308952



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

Madrid,

P. A.

4 FEB. 1965

Alberto de Ezkuz
Por Poder

IAS/ *MY - Chs*



49

TABLA

Composición de los ríjmentos para la coloración de vidriados.

Grupos	A.							B.							G.				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
Componentes en gramos	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49	11,49				
MnO ₃																			
FeO ₂										8,69									
MnO ₂ · 4H ₂ O (corresp. a 1/10 moles)				19,79															
Al(OH) ₃	271,28	404,40	671,95	683,65		335,22	404,40	335,4	404,40	406,30	674,12	1985,31	404,40	1 ^a etapa					
Gamma-Al ₂ O ₃					267,30									2 ^a etapa					
Alfa-Al ₂ O ₃														4 322,70					
														Al(OH) ₃				442,05	
Moles, como óxido, en relación a 1 mol de MnO	8,42	15,64	8,31	14,22		8,41	8,41	25,9	25,9	26,0	43,2	127,3	25,9	4,6	4,6			43,3	
NaF										11,76		41,27		1,48					13,97
NaCl		21,82																	
Ca F ₂					7,43														
Ca Cl ₂	7,50		7,43												1,31				
Ca CO ₃				10,25															
Pb Cl ₂						18,62	18,62	18,62	11,60	26,30	31,05	91,43							31,03
Pb F ₂													26,71						
Pb Si O ₃					19,88														
Moles, como óxido, en relación a 1 mol de MnO	1,7	3,7	1,7	2,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	2,3	2,7	8,2	1,1	0,3	b)				2,8
Temperatura de calcinación °C	10 50	10 50	10 50	10 50	11 50	10 50	10 50	10 50	10 50	750	10 50	10 50	10 50	10 50	10 50	10 50	10 50	10 50	12 50
Intensidad de color en el vidriado	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Media Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Media	Media	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Fuerte	Muy recio
Observaciones								a) AlO(OH) en lugar de Al(OH) ₃							b) Sin 2 ^a adición				c) 1 ^a y 2 ^a etapas