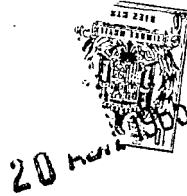


20 ABR. 1965

310106

P- 28.628



D 44003 VIb/80b

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

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 (Main), República Fe-
deral Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PIGMENTOS
CERAMICOS"

El invento concierne a pigmentos de zirconio y vanadio con adiciones de compuestos de elementos cromógenos de transición, y a un procedimiento para la fabricación de estos pigmentos. Los pigmentos son apropiados para vidriados y se pueden emplear también como pigmentos para vidriados de base o imprimación; sin embargo su empleo es posible también en otros campos, en los cuales se pueden emplear pigmentos cerámicos.

Composiciones de pigmentos cerámicos a base de zirconio-vanadio-silicio y un procedimiento para la fabri

310106



cación de tales pigmentos son ya objeto de la patente 849.074. Según ésta se calcinan mezclas de compuestos de zirconio, vanadio y silicio que han de ser capaces de suministrar de 25 a 80% en peso de ZrO_2 , de 2 a 17% en peso de V_2O_5 y 55 a 10% en peso de SiO_2 . La calcinación tiene lugar entre 500 y 1200°C, preferiblemente entre 700 y 900°C, durante al menos una hora. Se obtienen así pigmentos cerámicos verdes. Por adición de un compuesto alcalino se llega a pigmentos cerámicos azules. Esta adición consiste en óxidos, hidróxidos, carbonatos o fluoruros de sodio o potasio, en cantidades que son equivalentes molecularmente a 0,5-5% en peso de Na_2O , y que se refieren al peso total de ZrO_2 , V_2O_5 y SiO_2 . Cuando el metal alcalino es potásico, la temperatura de calcinación se puede elevar hasta 1300°C. Según los ejemplos de la patente 849.074 se obtienen colores azul claro para las mezclas con adición de álcali, y colores verde claro para las mezclas sin adición de álcali.

Se ha encontrado finalmente, que se consiguen pigmentos cerámicos, teniendo como base el sistema $ZrO_2 - V_2O_5 - SiO_2$ en el sentido de la patente 849.074, que representan un valioso complemento de las tonalidades o matices de colores conocidos. Al ejecutar el procedimiento según el invento se obtienen tonalidades de color turquesa y verde gris, añadiendo a las mezclas conocidas de $ZrO_2 - V_2O_5 - SiO_2$ que contienen también un compuesto alcalino que actúa como mineralizador, antes de calcinar, compuestos de elementos cromógenos de transición, especialmente compuestos de los elementos cromo, hierro, cobalto, níquel y cobre.

3 1 0 1 0 6



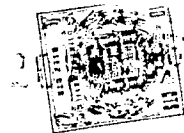
Con los pigmentos verdes mencionados en la pa-
tente 849.074 que, como ya se ha dicho, se obtienen sin
adición de compuestos alcalinos, hay que considerar lo si-
guiente: mediante la reacción que se produce reuniendo el
5 pigmento con un vidriado y calcinando, en muchos casos el
color verde se transforma en un color azul. Por el contra-
rio, en el procedimiento según el invento, el color perma-
nece también en el vidriado, añadiendo también fluoruro
alcalino a las mezclas para los pigmentos verdes, tales
10 como colores turquesa o verde gris.

Aparte de los compuestos alcalinos citados en la
patente 849.074, por ejemplo fluoruro sódico, se pueden
emplear también otros halogenuros alcalinos o también los
compuestos alcalinotérreos correspondientes, apropiados
15 como mineralizadores.

La adición de compuestos de los referidos ele-
mentos cromógenos de transición se verifica preferible-
mente en cantidades tales que a un mol de vanadio corres-
ponden de 0,1 a 2,5 moles de compuesto o compuestos a aña-
20 dir.

Los iones colorantes cromógenos pueden ser añadi-
dos a la mezcla de reacción como sales, hidróxidos o tam-
bién como óxidos, agregándose generalmente a los pigmen-
tos, con más facilidad, sales e hidróxidos fácilmente des-
25 componibles, lo que se puede comprobar fácilmente por la
coloración transparente y limpia, por ejemplo, en los vi-
driados.

Las tablas anejas I, II y III, que contienen 21
mezclas como ejemplos, servirán para la mejor comprensión
30 de la idea del invento.



Los componentes fueron mezclados y calcinados. Como temperaturas de calcinación para las mezclas de pigmentos son apropiadas preferiblemente temperaturas entre 750 y 1350°C. El producto de calcinación pulverizado fue lavado seguidamente con ácido clorhídrico diluido caliente. El pigmento así obtenido fue ensayado en un vidriado, en una proporción del 10%. El vidriado correspondía a la siguiente fórmula de Seger:

	K ₂ O	:	0,148	Al ₂ O ₃	:	0,408
10	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			

En la tabla I, se indican los componentes individuales de las mezclas 1 a 11. La proporción molar de vanadio (V): metal de adición (Me) es igual a 1:1; las mezclas fueron calcinadas a 900°C. La indicación de color se refiere al vidriado coloreado acabado.

El Ejemplo 1 constituye una excepción en lo que se refiere a que no está presente ninguna adición según el invento; la mezcla corresponde por ello a la patente 849.074. La misma composición que en 1, con relación a Zr, V, Si y adición de álcali, existe también en los otros ejemplos, con excepción del Ejemplo 8, en el que se omitió el vanadio. En el Ejemplo 11 se emplean, en lugar de cada una de las 22,75 partes de ZrO₂ y SiO₂, 45,50 partes de ZrSiO₄.

Mediante las adiciones de compuestos de cromo y hierro, correspondientes a los Ejemplos 2, 3, 4, 5, y 10, se obtienen tonos de color turquesa, a saber turquesa

310106

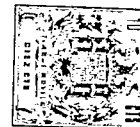


oscuro, gris turquesa, y turquesa claro. La adición de
nitrato de cobalto o de níquel según los ejemplos 6 y 7
produce verde mate o verde gris, y la adición de nitrato
de cobre según el Ejemplo 9 produce azul claro. La falta
5 del vanadio en el Ejemplo 8 conduce a un débil color ama-
rillo azulado, la utilización del $ZrSiO_4$ según el Ejemplo
11 a un débil color azul pálido. Los ejemplos 1, 8 y 11
son solamente ejemplos de compración, no ejemplos en el
sentido del invento.

10 En las mezclas 12 a 21 contenidas en la tabla II,
se varió la proporción molar. Aquí, V:Me es igual a
1/0,25 a 1,5; esta proporción se puede ampliar eventual-
mente a 1/0,1 a 2,5. Es verdad que en los Ejemplos 13 y
19 aparece asimismo la proporción 1/1; sin embargo, - en
15 contraposición con la tabla I - el contenido total de añ
ciones de V y Me ha sido elevado en relación con los otros
componentes. También en estos ejemplos se escogió una tem
peratura de calcinación de 900°C, calcinándose a 1050°C
solamente en el Ejemplo 19. Las indicaciones de colores
20 se refieren, como en la tabla I, al vidriado coloreado
calcinado.

Con una adición más elevada de nitrato de cromo
(Ejemplos 12 y 13) se llega a un gris turquesa, y con una
adición menor (Ejemplos 14 y 15) a un azul-turquesa. El
25 nitrato de cobalto conduce para $x=1$, a un verde mate (Ejem-
plo 6), para $x=1,5$ y $1,25$ a un gris verdoso (Ejemplos 16
y 17). Para una adición más elevada de nitrato de níquel
(Ejemplos 7, 18 y 19) se llega a un gris verdoso, y para
una adición menor (Ejemplos 20 y 21) a un gris turquesa.

30 Se ha comprobado que elevando la temperatura de



calcinación se puede incluir sobre el color. En la tabla III se reproducen los resultados que se obtuvieron sometiendo los pigmentos 5, 6, 7, 9 y 15 a temperaturas de calcinación, que difieren de 900°C. El retroceso desde 900°C (tablas I y II) hasta 800°C, con excepción del Ejemplo 15, no ha producido ninguna variación; en el Ejemplo 15 se obtuvo, a 800°C, un color azul. Con los pigmentos 5 y 6 ha aparecido, al elevar a 1150 ó 1250°C, una variación de color de gris turquesa o verde mate a gris verdoso. Con el pigmento 7 la variación de color de gris verdoso a verde mate no apareció hasta los 1150°C. El pigmento 9 ha dado, a 800 y 900°C, un color azul claro; a 1150°C el color viró a gris turquesa, transformándose a 1250°C en gris verdoso. El pigmento 15 tiene para las mencionadas temperaturas los siguientes colores: azul, azul turquesa y gris turquesa.

TABLA I

Pigmentos con la proporción molar V: Me = 1:1 y empleo constante de vanadio (excepción : 8)

Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ZnO ₂	30,15	30,15	30,15	30,15	30,15	30,15	30,15	30,15	30,15	22,75	45,50
SiO ₂	15,35	15,35	15,35	15,35	15,35	15,35	15,35	15,35	15,35	22,75	ZrSiO ₂
(NH ₄) ₃ VO ₄	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	-	2,35	2,35	2,35
NaF	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35	2,35
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	-	8,1	-	-	-	-	-	-	-	8,1	8,1
Cr ₂ O ₃	-	-	1,53	-	-	-	-	-	-	-	-
CrO(OH)	-	-	-	1,75	-	-	-	-	-	-	-
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	-	-	-	-	8,1	-	-	-	-	-	-
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	-	-	-	-	4,8	-	-	-	-	-
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	-	-	-	-	-	4,8	4,8	-	-	-
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	4,8	-	-
Calcinación a: 80	En todos los casos 900±C										
Color en el vidriado	Azul claro	Turquesa oscuro	Gris turquesa	Turquesa claro	Gris turquesa	Verde mate	Gris verdoso	Amarillo azulado	Azul claro	Turquesa oscuro	Gris pálido



310103

TABLA II

Variación de la proporción V:Me = 1:1 (exceptuando los Ejemplos 13 y 19)										
Componentes	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
ZrO ₂	30,15									
SiO ₂	15,35									
(NH ₄) ₂ VO ₄	2,35	3,53						3,53		
NaF	2,35									
	En todos los casos igual que en 12 (o en 1)									
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	12,15	12,15	4,1	2,05	-	-	-	-	-	-
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	-	-	-	7,2	6,0	-	-	-	-
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	-	-	-	-	-	7,2	7,2	2,4	1,2
Proporción molar x = V:Me = 1:x	1,5	1 -)	0,5	0,25	1,5	1,25	1,5	1 -)	0,5	0,25
Calcinación a °C	900	900	900	900	900	900	900	1050	900	900
Color en el vidrioado	Gris turquesa	Gris turquesa	Azul turquesa	Azul turquesa	Gris verdoso	Gris verdoso	Gris verdoso	Gris verdoso	Gris turquesa	Gris turquesa

Nota -) Proporción molar 1:1 como en la Tabla I, pero con adición de V y Me aumentada.

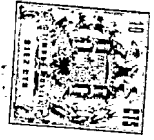
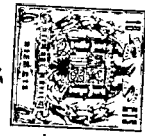


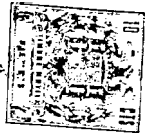
TABLA III

Componentes	Variación de la temperatura de calcinación				
	5	6	7	9	15
ZrO ₂	30,15				
SiO ₂	15,35	En todos los casos como en 5 (o en 1)			
(NH ₂) ₃ VO ₄	2,35				
NaF	2,35				
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	-	-	-	-	2,05
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	8,1	-	-	-	-
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	4,8	-	-	-
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-	-	4,8	-	-
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	-	-	-	4,8	-
Proporción molar V: Me = 1:x/x =	1	1	1	1	1/4
Color en el vidrioado a la temperatura de calcinación °C					
800	Gris turquesa	Verde mate	Gris verdoso	Azul claro	Azul
900	Gris turquesa	Verde mate	Gris verdoso	Azul claro	Azul turquesa
1150	Gris verdoso	Gris verdoso	Gris verdoso	Gris turquesa	Gris turquesa
1250	Gris verdoso	Gris verdoso	Verde mate	Verde mate	Gris turquesa

310408

185





La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 26 de Marzo de 1.964, bajo el número D 44.003 VIb/80b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
5 Propiedad Industrial.

N O T A

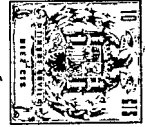
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la fabricación de pigmentos cerámicos, empleando mezclas consistentes esencialmente en compuestos de zirconio, silicio y vanadio, que son capaces de proporcionar de 25 a 80, partes en peso de ZrO_2 , de 55 a 10 partes en peso de SiO_2 y de 2 a 17 partes en peso de V_2O_5 , que contienen además un compuesto alcalino que actúa como mineralizador, caracterizado por que a la mezcla se añaden compuestos de elementos cromógenos de transición, especialmente cromo, hierro, cobalto, níquel y cobre, y se calcina seguidamente la mezcla existente.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, por que como mineralizador se añaden compuestos alcalinos o alcalinotérreos, especialmente halógenos.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado, por que la adición de metales cromógenos de transición se verifica en la proporción de 1 mol
30

3 1 0 1 0 6



de vanadio por 0,1 a 2,5 moles de metal de adición.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, por que se calcina entre 750 y 1350°C.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado, por que son calcinadas mezclas idénticas a diferentes temperaturas para lograr tonos de colores distintos, por ejemplo una vez entre 750 y 950°C, y otra vez entre 1000 y 1350°C.

10 6.- Un procedimiento para la fabricación de pigmentos cerámicos.

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

15 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

20 ABR. 1965

ANEXO V. UG. EXZAD. 22.
Por Padak

BG/.- *M. C. W.*