

316657

PATENTE DE INVENCION

V/Dossier 128
=====



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de preparación de un pigmento cerámico azul".

Solicitante: FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE, entidad francesa, residente en Thann, (Haut-Rhin), Francia.

INVENTOR: Joseph GASCON

Este invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de pigmentos cerámicos coloreados a base de zirconio sintético y, más especialmente, de pigmentos azules de zirconio-vanadio.

5.

Estos pigmentos azules se destinan a

316657

19



empleos cerámicos y, especialmente, a la producción de los esmaltes cerámicos coloreados; los vidriados, las cubiertas cerámicas, baldosas para pavimentos y otros revestimientos cerámicos para usos domésticos e industriales.

5.

Es conocida ya la preparación de colores minerales azules a base de vanadio y de óxido de zirconio, por ejemplo, calcinando una mezcla de zirconio, silicio, fluoruro de sodio y metavanadato de amonio.

10.

Los colores obtenidos son realmente de tinte azul, pero de acuerdo con este procedimiento no se obtiene la fijación completa del vanadio en forma reducida de ión vanadilo en la red cristalina del zirconio sintético. Se ha ensayado por tanto el favorecer la

15.

incorporación del vanadio en la misma forma de ión vanadilo añadiendo al fluoruro utilizado, halogenuros alcalinos, pero en este caso, también la retención del vanadio no es total como se reconoce desde luego en la Patente Francesa nº 1,281,508 a nombre

20.

de The Harshaw Chemical Co., que describe el procedimiento antes citado con sus variantes.

25.

Por otra parte, es sabido que la calidad del óxido de zirconio de partida, utilizada en estos mismos procedimientos, tiene una influencia en la tonalidad obtenida. Esto se relaciona con la acción de las impurezas, que tienen una influencia nefasta sobre la intensidad de la coloración del pigmento azul de zirconio-vanadio, como se estudia por Booth y Peel (Consultar Actas del VII Congreso Internacional de Cerámica, publicadas por la Sociedad Británica de Cerá-

30.

316657 - 3 -



mica, Londres 1960, páginas 39 a 52, especialmente Tabla 3, página 42) y hasta ahora no se ha conseguido todavía el obtener tonalidades interesantes con un óxido de zirconio impuro.

5. Este invento tiene por objeto evitar estos inconvenientes. Se refiere, a este efecto, a un procedimiento de preparación de un pigmento cerámico azul a base de zircón sintético, que consiste en calcinar a 650-850°C, al abrigo del aire o en una atmósfera reductora, una mezcla aproximadamente equimolecular de silicozirconato de sodio $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, de sulfato básico de zirconio correspondiente a la fórmula $2 \text{ZrO}_2 \cdot \text{SO}_3$, de dos moléculas de sílice SiO_2 y de 2 a 4,5% en peso de compuestos de vanadio expresado en V_2O_5 con respecto a la suma de ZrO_2 y SiO_2 contenidos en la mezcla, y en lavar el producto obtenido para eliminar el sulfato de sodio, formado durante la reacción; este último componente puede también incorporarse a la mezcla de partida en gran exceso, para asegurar una buena mineralización del zircón sintético y para permitir un mejor desarrollo de la coloración azul del pigmento de zircón-vanadio obtenido.
- 10.
- 15.
- 20.

25. De acuerdo con una característica de este invento, se emplea una cantidad de 2,5% en peso de metavanadato de amonio como agente colorante para obtener una tonalidad azul óptima.

30. De acuerdo con otra característica de este invento, la proporción total de sulfato sódico representa de 10 a 50% en peso con respecto a la ma-



316657

sa de reacción.

- Este invento se refiere igualmente a los productos obtenidos para la aplicación del procedimiento y, especialmente, los pigmentos coloreados de zircón-vanadio convenientes para los vidriados cerámicos. Estos pigmentos coloreados de zircón-vanadio son interesantes pigmentos cerámicos azules y se caracterizan por presentarse en forma de un polvo azul muy fino de color excelente de elevada potencia colorante.
- 5.
- 10.

Este invento comprende también las demás diversas características detalladas a continuación:

- Este procedimiento consiste en utilizar el efecto producido por la reacción, a temperatura elevada, entre el silico-zirconato de sodio y el sulfato básico de zirconio, que responde aproximadamente a la fórmula $SO_3 \cdot 2 ZrO_2 \cdot n H_2O$ en presencia de una cantidad suficiente de sílice y del agente colorante al vanadio. Puede decirse que se obtiene así una zircona reactiva, que forma fácilmente un "zircón" coloreado. El sulfato básico de zirconio, se prepara con preferencia, de acuerdo con el procedimiento de la Patente Francesa número 1,375,076 del 9 de Julio de 1.963, a nombre de los Solicitantes y denominada: "procedimiento de preparación de compuestos de zirconio y productos resultantes". En la mezcla inicial la zircona ZrO_2 puede encontrarse bien en forma de hidrato o bien en forma de una sal de fórmula general $x SO_3 \cdot y ZrO_2 \cdot n H_2O$. La sílice SiO_2 se encuentra en estado de sílice libre
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

316657



- o combinada como en un compuesto tal como el silicozirconato de sodio. El sulfato sódico SO_4Na_2 puede incorporarse a la mezcla, o liberarse en la masa de reacción. Su proporción total representa de 10 a -
5. 50%. Se ha comprobado que la reacción de mineralización, el sulfato de sodio SO_4Na_2 contribuye a crear una forma de ZrO_2 que posee una buena reactividad físico-química con respecto a la sílice SiO_2 y al agente colorante reducido a la forma de vanadilo.
10. Por el tratamiento térmico ulterior, se produce primero una reacción de doble descomposición entre los compuestos de zirconio utilizados como compuestos de partida que pueden representarse del modo siguiente:
 $SiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot Na_2O + SO_3 \cdot 2ZrO_2 \longrightarrow SiO_2 + 3 ZrO_2 + SO_4Na_2$
15. La zircona formada es muy reactiva con objeto de obtener la equivalencia molar entre SiO_2 y ZrO_2 necesaria para la obtención del "zircón" sintético y para la pigmentación en presencia del elemento vanadio, puede incorporarse a la mezcla de partida la cantidad complementaria de SiO_2 .
20. $SiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot Na_2O + SO_3 \cdot 2ZrO_2 + 2 SiO_2 \longrightarrow$
 Silicozirconato de sosa. Sulfato b₄sico de zirconio Sílice
25. $\longrightarrow 3 SiO_2 + 3 ZrO_2 + SO_4Na_2$
 sílice zircona reactiva Sulfato de sosa
30. En presencia de pequeñas cantidades de vanadio y en atmósfera exenta de oxígeno, la pigmentación en azul del "zircón" se realiza en el intervalo

316657



- de temperaturas comprendidas entre 750 y 830°C. De modo general, puede decirse que la descomposición térmica del sulfato básico, que implica la del silicozirconato, empieza hacia 700°C y continúa hasta -
5. 800-830°C. En estas condiciones se obtiene la seguridad de que la reacción de síntesis del "zircón" con retención de vanadio, se realiza alrededor de 750-800°C
10. Todas las condiciones de reactividad entre SiO_2 , ZrO_2 y el ión vanadilo VO^{++} son pues, favorables a una síntesis del "zircón" con buena fijación del ión vanadilo. Sin embargo, hay que evitar la oxidación del vanadio al estado pentavalente, durante el desarrollo de la coloración entre 750 y 800°C. y para esta razón ha de realizarse la reacción al abrigo del oxígeno del aire o en atmósfera reductora.
- 15.

- De acuerdo con un modo de aplicación preferido de este invento, la intensidad del azul aumenta cuando la reacción se realiza en una "cajita" de grafito; puede admitirse que la atmósfera ligeramente reductora que se forma por encima de la mezcla, por los productos de combustión del grafito, favorece la fijación del ión vanadilo VO^{++} . En especial, en una atmósfera de horno que contenga óxido de carbono y por consiguiente muy reductora, con respecto al vanadio, la tonalidad azul se desarrolla favorablemente.
- 20.
- 25.

- Además, en una atmósfera ligeramente reductora y utilizando una cajita de refractario, no gráfica, se ha comprobado que una adición de SO_4Na_2 favorecería también el desarrollo de la tonalidad azul.
30. Se ha logrado la intensidad máxima para una proporción

- 7 -
316657



de SO_4Na_2 en la masa, del orden de 34% en peso con respecto a la masa de reacción.

5. Se obtiene también un pigmento azul, colocando la mezcla en una cajita de grafito en el interior de un horno calentado a unos 800°C y recorrido por una corriente de nitrógeno o de gas carbónico.

10. Trabajando en atmósferas inertes y en presencia de un exceso de SO_4Na_2 se lleva a cabo también la reducción del vanadio pentavalente a vanadio tetravalente, pero de un modo más fácil que por incorporación de sales que desprendan HCl , HBr , SO_2 u otros gases reductores de V^{5+} después de la descomposición térmica. En estos casos es indispensable mantener durante todo el transcurso de la operación una atmósfera neutra, bien utilizando una cajita cerrada o bien haciendo pasar al interior del horno una corriente de gas inerte, tal como el nitrógeno.

20. La cantidad utilizada del agente colorante al vanadio presenta importancia para obtener una intensidad máxima de tonalidad azul. El contenido en V_2O_5 expresado en porcentaje con respecto a la suma $(\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2)$ varía entre 2 y 4,5% al máximo, y se comprueba que siguiendo el procedimiento de este invento, la tonalidad óptima corresponde a una concentración en $\text{V}_2\text{O}_5 / (\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2)$ igual a 2,5%. En el procedimiento de este invento, un contenido superior, por ejemplo, del 4,3% en V_2O_5 tendría más bien por efecto el atenuar la coloración. La presencia de una parte de V_2O_5 en estado libre podría tener una influencia perjudicial, pero la economía de vanadio es
- 25.
- 30.

316657



evidente ya que en los demás procedimientos esta proporción es superior y llega a ser del orden de 4,8%.

5. Entre los compuestos de vanadio que proporcionan la coloración azul y son adecuados para el procedimiento de este invento, pueden utilizarse no solamente el metavanadato de amonio, y también los cloruros de vanadio, tales como el cloruro de vanadilo u otros compuestos de vanadio que pueden
10. utilizarse en mezcla, dado el caso, para la puesta en práctica del procedimiento de este invento.

Los ejemplos descritos a continuación permiten aclarar convenientemente este invento y se facilitan a título de ejemplo.

15. EJEMPLO 1

- Para obtener un azul de "zircón" vanadio de una buena intensidad de coloración y perfectamente utilizable en los vidriados cerámicos, ha de procederse como sigue: Se utiliza un horno de mufla de laboratorio que puede contener una o varias cajitas de grafito y ser atravesado por una corriente de gas inerte.
- 20.

La mezcla de partida está constituida por los productos siguientes:

25. a) Un sulfato básico de zirconio preparado de acuerdo con la Patente francesa 1.375.076; este sulfato ha de secarse y machacarse (el contenido en ZrO_2 es de 58%).
- b) Una frita de silicozirconato de sodio, lavada y
30. secada (composición química ZrO_2 , 49,5%; SiO_2 ,

316657



24,8%; Na_2O , 24,2%, "zircón" 1,2%).

c) Metavanadato de amonio, calidad laboratorio, como agente de coloración.

d) Cuarzo muy finamente machacado.

5. Se procede de modo siguiente:

- Ante todo se prepara una mezcla íntima de productos de partida que comprende 100 g. de sulfato básico, 54 g. de frita de silicozirconato de sosa, 28 g. de cuarzo, y 4 g de metavanadato de amonio. Se dispone esta mezcla en una cajita de grafito y se coloca ésta en el horno calentado a 800°C. Se hace pasar al interior de la mufla una corriente de nitrógeno y se deja subir la temperatura hasta 830°C y se la conserva durante 60 a 90 minutos. Se deja enfriar la masa de reacción coloreada y se procede a un lavado con agua a fin de eliminar el sulfato de sodio SO_4Na_2 . Se trata esta masa de reacción bajo agitación enérgica, por 1.500 cc de agua; después de decantación y eliminación de la fase acuosa, se realiza un nuevo lavado con agua. La masa se filtra a continuación en un embudo Büchner y luego se machaca en presencia de una pequeña cantidad de agua, en una jarra con bolas de porcelana. Al cabo de 12 horas de molturación, se obtiene una finura correspondiente a un valor de la superficie específica, próximo a 10.000cm²/g. (determinada con el permeabilímetro Blaine). El producto obtenido es un pigmento muy azul, que se recoge de nuevo por filtración y luego se seca a la estufa entre 100 y 110°C; en estas condiciones se halla dispuesto para utilizarse en vidriados o revestimientos cerámicos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

316657



EJEMPLO 2

En el interior de un horno de mufla de laboratorio, calentado a 800°C y sometido a una atmósfera reductora por combustión de coque de petróleo se disponen diversos crisoles refractarios que contienen las mezclas siguientes:

5. MEZCLA A: 20 g. de sulfato básico de zirconio secado y machacado, con un 58% de ZrO_2 (análogo al del Ejemplo 1)
10. 10,8 g. de frita de silicozirconato de sodio
5,6 g de sílice micronizada
0,9 g de metavanadato de amonio.
15. MEZCLA B: Se rehace la mezcla A y se le incorporan 4,8 g de SO_4Na_2 anhidro y machacado. Después de calcinación de esta nueva mezcla B puede evaluarse teóricamente el contenido global de SO_4Na_2 a 30% (SO_4Na_2 formado durante la reacción y el de adición).
20. MEZCLA C: A la mezcla A se le añaden 5,6 g de SO_4Na_2 . El contenido global de sal alcalina en la masa calcinada es de 32% en peso.
25. MEZCLA D: La adición de SO_4Na_2 a la mezcla A es de 6,4 g. o sea que en la masa calcinada, existe una proporción total del 33% de SO_4Na_2 .
30. La calcinación se realiza a 830°C durante unos 90 minutos. Después del enfriamiento, la observación visual permite comprobar una intensificación de la tonalidad de la mezcla A a la mezcla C. Las tonalidades apreciadas en las mezclas C y D parecen

316657



idénticas. La intensidad de los distintos colorantes, se controlan después de la aplicación en una cubierta sobre una baldosa de barro vidriado.

5. Los pigmentos procedentes del tratamiento térmico se lavan con agua y luego se machacan en machacadores de bolas. La finura alcanzada corresponde a una permabilidad Blaine del orden de 10.000 cm²/g. Después de la filtración y secado, se incorporan los pigmentos a la dosis de 10%, a un esmalte mezclado -
10. cuya composición es la siguiente:

Feldespató ortosa 39,0 %

Kaolin inglés 5,0 %

Cuarzo machacado 26,0 %

Carbonato cálcico 5,0 %

15. Oxido de cinc 7,0 %

Carbonato bórico 0,5 %

Silicozirconato sódico 16,3 %

La cocción se realiza a la temperatura de 1.120°C.

20. La intensidad de cada placa coloreada se ha controlado por medio del aparato "Color Eye" modelo D de Instrument Development Laboratories Inc. utilizado como espectrofotómetro. Este aparato proporciona los valores de la reflexión en porcentaje -
25. para longitudes de onda determinadas (en milimicrones) y permite así trazar la curva espectrofotométrica. Se atribuye a cada placa la letra correspondiente a la masa coloreada de origen.

30. Las curvas representativas de las distintas placas coloreadas, figuran en el gráfico adjunto. La

316657



5. curva inferior D es característica de un color mas intenso que el de las demás. La curva E representa una placa coloreada por medio de un pigmento preparado, de acuerdo con la Patente francesa N° 1.281.508 de Harshaw consistente en calcinas ZrO_2 , SiO_2 y una composición mineralizante de tres componentes.

10. De modo general, puede observarse que la intensidad de color azul varía de acuerdo con el contenido de SO_4Na_2 en las mezclas de este invento. La curva más interesante se consigue por un contenido del orden de 32 y 33% en SO_4Na_2 en la masa de reacción. (Curva D). La curva E de la mezcla utiliza una composición mineralizante y es igualmente buena con respecto a las demás curvas A y B, pero es sin embargo, inferior a las curvas D y C correspondientes al empleo de 33% de sulfato sódico en la masa de reacción.

15.

EJEMPLO 3

20. Se utiliza como aparato para la obtención un horno de mufla y una cajita para contener la mezcla de reacción. La mezcla previa de las materias de partida ha de ser íntima, y los componentes utilizarse al estado de granos secos. En este Ejemplo, los productos utilizados se trabajan del modo siguiente:

- 25. a) Se seca el sulfato básico de zirconio, se le machaca ligeramente, luego se tamiza a través de un tamiz T 65 de la serie Tyler. La concentración en ZrO_2 es de 60%.
- b) Se tamiza igualmente la frita de silicozirconato, que pasa a través del tamiz T 65.
- 30. c) El sulfato de sosa es una calidad industrial cuyo

316657



contenido en SO_4Na_2 es de 93%. Se utilizan los granos que atraviesan el tamiz T 65.

En un mezclador de polvos se introducen:

- 970g. de sulfato básico de zirconio
 - 5. 540g. de frita de silicozirconato sódico
 - 280g. de sílice micronizada
 - 340g. de sulfato de sosa
 - 45 g de metavanadato de amonio
 - 50 g de cloruro amónico
10. Después de un período de rotación de 30 a 40 minutos, se coloca la mezcla en una cajita revestida y se le calcina en un horno eléctrico hasta 830°C ; esta temperatura se mantiene durante 90 minutos. Después del enfriamiento, la masa se lava con agua dos veces se machaca en un machacador de bolas y luego se filtra. Se obtiene un pigmento de una bella tonalidad azul.
15. El sulfato sódico SO_4Na_2 , en gran exceso desempeña, pues, una misión en el desarrollo de la coloración, como se ha evidenciado en los ensayos A a E del Ejemplo 2 anterior y por las curvas espectrofotométricas respectivas de los cinco productos obtenidos.
20. De un modo general, el procedimiento de este invento se distingue de los procedimientos conocidos por llevarse a cabo, por un tratamiento único, la síntesis directa del "zircón" o silicato de zirconio a partir de silicozirconato sódico y de sulfato básico de zirconio, como materias primas. Estas mismas materias primas son productos intermedios desde luego
- 25.
- 30.

3166¹⁴57



menos costosos que los productos terminados empleados en otros procedimientos, tales como los que utilizan el óxido de zirconio puro como producto de partida.

5. La ventaja esencial que no era previsible, es que en presencia de un gran exceso de sulfato de sodio, la fijación del vanadio se hace fácil con un mejor desarrollo de la coloración azul.

10. Por otra parte, otra ventaja es que se emplea una cantidad menor de compuestos de vanadio como colorante, para obtener efectos superiores o comparables desde el punto de vista de la intensidad de coloración.

15. Además, de acuerdo con el procedimiento de este invento, la transformación de la zircona u óxido de zirconio se realiza de modo sencillo y ventajoso. La zircona reactiva no experimenta la influencia nefasta de las impurezas corrientes del ZrO_2 como en los demás procedimientos, y ésto es otra ventaja no despreciable.

20. Este invento comprende no solamente el procedimiento anterior, sino también, a título de productos nuevos, los pigmentos azules zircón-vanadio u otros colores minerales análogos y los objetos cerámicos coloreados por los pigmentos cerámicos, de acuerdo con los obtenidos por este procedimiento.

25. N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificacio-

316657⁻¹⁵⁻



nes de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 28 de Diciembre de 1.964, bajo el nº , acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de preparación de un pigmento cerámico azul"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de preparación de un pigmento cerámico azul, a base de zircón sintético, caracterizado por calcinarse a 650-850°C, al abrigo del aire o en atmósfera reductora, una mezcla aproximadamente quimolecular de silicozirconato de sodio $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ de sulfato básico de zirconio $2 \text{ZrO}_2 \cdot \text{SO}_3$, de dos moléculas de sílice SiO_2 y de 2 a 4,5% de compuesto de vanadio expresado en V_2O_5 con respecto a la suma de ZrO_2 y de SiO_2 contenidos en la mezcla, y se leva el producto obtenido para eliminar el sulfato sódico formado durante la reacción; este último componente puede incorporarse también a la mezcla de partida en gran exceso, para asegurar una buena mineralización del zircón sintético, así como un mejor desarrollo de la tonalidad azul del pigmento de zircón-vanadio, obtenido.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto de vanadio es metavanadato de amonio en cantidad de 2,5% en peso

316657

para obtener un tinte azul óptimo.

5. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el contenido total de sulfato de soda es de 10 a 50% en peso, con respecto a la masa de reacción.

4ª.- Procedimiento de preparación de un pigmento cerámico azul; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y dibujos.

10. Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 AGO. 1965

FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES
DE THANN ET DE MULHOUSE,

J. GONZÁLEZ ALEJO Y MODER
S. A.

