

348493

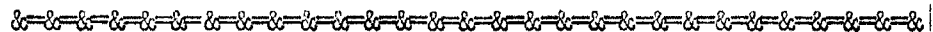


PATENTE DE INVENCION
POR VEINTE AÑOS
EN ESPAÑA

solicitada a favor de JOHNSON, MATTHEY & Co. Limited, so-
ciedad de nacionalidad británica, con domicilio en LONDRES
E.C.l. (Inglaterra) Hatton Garden, 788

p o r

= " METODO PARA LA FABRICACION DE PIGMENTOS CERAMICOS " =



MEMORIA DESCRIPTIVA
=====

El invento se refiere a un método para la fabri-
cación de pigmentos cerámicos.

Pigmentos cerámicos basados en circón se pueden
preparar calcinando mezclas comprendiendo óxidos de circo
nio y silicio, (o compuestos aptos para acceder estas mate



rias en la calcinación), en presencia de un cromoforo y -
uno o más componentes mineralizadores, siendo tales las -
proporciones de óxido de circonio y sílice en la mezcla -
que se forma silicato de circonio en la calcinación.

5

Un cromoforo es una materia de la que uno o más
componentes confiere color a la materia calcinada. Por --
ejemplo, los cromoforos en pigmentos cerámicos, basados -
en circón azul y amarillo, son los óxidos de vanadio y de
praseodimio respectivamente. Los compuestos que ceden oxi
10 dos en la calcinación se emplean frecuentemente en la mez
cla de calcinación.

10

Se sabe que el silicato de circonio conteniendo,
por lo menos, parte del cromoforo se forma cuando se cal-
cinan mezclas del tipo antedicho, La fuerza del colorido
15 del pigmento cerámico obtenido depende de la cantidad re-
lativa de cromoforo incorporada en el enrejado de circón.
Esto a su vez depende del o de los componentes mineraliza-
dores empleados en la mezcla de calcinación.

15

Se sabe, por ejemplo, que pigmentos coloreados
20 fuertemente azul y amarillo pueden formarse calcinando mez
clas del tipo descrito arriba en las que los agentes colo-
reantes son, respectivamente, pentóxido de vanadio y óxido
de praseodimio, y en los que se emplean, en cada caso, com
ponentes mineralizadores comprendiendo principios de iones
25 metálicos alcalinos, iones de fluoruro y/o bien iones de -
cloruro o de bromuro.

25

Hemos descubierto ahora que se pueden formar pig
mentos cerámicos de una intensidad de color, aún más aumen
tada, calcinando mezclas del tipo arriba descrito, en las



que comprenden los componentes mineralizadores un principio de iones de bario, además de los principios de iones de metal alcalino, iones de fluoruro y/o bien iones de cloruro o de bromuro.

5 Hemos descubierto especialmente que un pigmento cerámico fuertemente coloreado en azul, puede ser preparado calcinando una mezcla que consista esencialmente en -- óxidos de circonio y silice, uno o más compuestos aptos --
10 deceder en la calcinación pentóxido de vanadio y compuestos que constituyen principios de iones de metal alcalino iones de bario, iones de fluoruro e iones de cloruro.

Se emplean preferiblemente cloruro de sodio y fluoruro de bario como los principios de metal alcalino, iones de bario, de fluoruro y de cloruro, y estos compuestos
15 estan preferiblemente presentes en la mezcla de calcinación en tales proporciones que constituyen respectivamente 1% 20% y 0'5%-10% en peso de la mezcla.

Se calcina la mezcla preferiblemente a una temperatura dentro del orden de 850 a 1150° C.

20 Un pigmento cerámico según el invento se obtiene típicamente calcinando, a aproximadamente 860° C, en un crisol abierto, un compuesto mezclado, seco, consistiendo en 60 g de óxido circonio, 30 g de silice, 5'5 g de metavanadato de amonio, 5 g de fluoruro de sodio y 4 g de cloruro de sodio. El producto de calcinación molido y lavado
25 es también un pigmento cerámico fuertemente coloreado azul.

Con el fin de ilustrar la intensidad incrementada de color de pigmentos cerámicos de acuerdo con el invento, se mezclaron respectivamente, mezclas de un pigmento



5 azul según la técnica empleada hasta ahora, y el pigmento según el invento, ambos preparados como antes se ha descrito, con muestras de un lustre blanco opaco de circón -
sazonado a 1070°C en concentraciones de 2'5%, 5%, 7'5% y
10%. Las muestras de lustre pigmentadas se aplicaron entonces y se quemaron en azulejos cerámicos blancos.

10 Entonces se obtuvieron medidas de refractancia en los azulejos vidriados en las regiones roja (E), verde (G) y azul (B) del espectro, con un colorímetro diferencial colormaster. En cada caso se tomó el promedio de dos
medidas de refractancia a ángulos rectos, entre sí, como la base para la computación subsiguiente de las coordenadas modificadas de Adams en un intento de eliminar los --
efectos-direccionales debidos a defectos de superficie.

15 Las medidas de refractancia R, G, y B, junto con las coordenadas modificadas de Adams L, a y b derivadas de ellas se dan en la tabla siguiente:

20

		VZr	VZr	VZr	VZr	
		122	121	122	121	
		10%	10%	7'5%	7'5%	
	1	G	34.07	40.01	37.75	43.90
	2	R	25.93	30.83	29.11	34.93
	3	B	54.08	62.28	57.56	64.82
		L	63.32	67.85	65.78	70.07
25		a	-8.6	-8.0	-8.6	-11.3
		b	-23	-23.3	-22.0	-21.2

Tanto en la tabla anterior como en la siguiente la referencia 121 designa el pigmento según la técnica em



pleada hasta ahora, y la referencia 122 designa el pigmento según el invento.

		VZr	VZr	VZr	VZr	
		122	121	122	121	
5		5%	5%	2.5%	2.5%	
	1	G	43.36	48.96	53.16	58.95
	2	R	35.1	40.60	45.50	51.54
	3	B	62.17	67.96	69.15	73.41
		L	70.21	73.92	76.52	79.92
10		a	- 8.4	- 8.0	-10.1	-7.4
		b	-19.3	-18.1	-14.8	-12.7

La coordenada Adams 'L' representa el valor de luminosidad del color lustre en una escala, pasando desde negro a blanco, la coordenada 'a' representa la rojez o el verdor de la muestra, significando valores positivos rojez y valores negativos verdor, mientras que la coordenada 'b' representa el azulado o la amarillez de la muestra. En este caso significan valores positivos amarillez y valores negativos el azulado. Las unidades en cada caso, son unidades N.B.S. en que unidades 0.3N.B.S. es la diferencia mínima en tono o intensidad que un observador adiestrado puede descubrir.

El examen de los valores de luminosidad demuestra que en cada caso son los valores 'L' de los lustres coloreados, conteniendo el pigmento según la técnica empleada hasta ahora, son mayores que los valores 'L' correspondientes para aquellos conteniendo el nuevo material, es decir, el pigmento preparado según el invento es más fuerte que -



el pigmento según la técnica empleada hasta ahora.

5 Esta conclusión se confirma en la fig. 1 que --
muestra un trazado de los valores de luminosidad, contra --
los valores de azulado de los lustres coloreados, contien
do por una parte el pigmento según el invento y por la o--
tra el pigmento según la técnica empleada hasta ahora. Se
puede ver que los pigmentos preparados según el invento y
la técnica empleada hasta ahora, son de matiz ligeramente
diferente. La diferencia de matiz disminuye con creciente
10 concentración de pigmento, siendo los ensayos conteniendo
10% del pigmento casi un perfecto conjunto para matiz. En
el punto X tienen los ensayos de lustre conteniendo los --
pigmentos nuevos y según la técnica empleada hasta ahora,
los mismos valores L y b y los colores hubieran sido un --
15 conjunto perfecto si los valores a se diferenciaban en me-
nos que 0'3 unidades N.B.S. Sin embargo, es evidente que --
en el punto X haría juego un lustre coloreado conteniendo
solo aproximadamente 1.9 % del pigmento según el invento,
en intensidad un lustre conteniendo alrededor de 2.8% del
20 pigmento, según la técnica empleada hasta ahora. De esta --
manera el nuevo pigmento es aproximadamente 50% más inten-
so que el material según la técnica empleada hasta ahora.
Resultados similares se obtienen comparando composiciones
con los mismos valores L.

25 Las medidas de colorímetro se confirmaron por la
medida de reflectancia espectral que se muestran en la fig.
2. El diseño es una comparación de color entre pigmentos --
azules de vanadio de circón, preparados según este invento
y según la técnica empleada hasta ahora. Las curvas se pro



dujeron por un espectrometro UNICAM SP500 de muestras conteni-
niendo 10% del pigmento en el lustre opaco de circón en --
los azulejos cerámicos blancos, en las medidas de colorime-
tro.

5 Las curvas son representativas del color de las --
dos muestras registradas en términos de reflectancia en --
porcentaje contra la longitud de onda. Debería hacerse re-
saltar que la reflectancia de la muestra conteniendo el --
nuevo pigmento es inferior, en todas las longitudes de on-
10 da, que la muestra conteniendo el pigmento según la técni-
ca empleada hasta ahora. Esto es, el nuevo pigmento tiene
una intensidad tintorea mayor que el pigmento según la téc-
nica empleada hasta ahora.

Se obtiene otro pigmento cerámico según el invento
15 típicamente calcinando a 960°C, en un crisol cerrado una mez-
cla seca, componiendose de 60 g de óxido de circonio, 30 g
de silice, 10 g de oxilato de praseodimio ($Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$), 5 g de fluoruro de bario, 10 g de cloruro de sodio.
El producto machacado, molido y lavado es un fuerte pigmento
20 amarillo

NOTA REIVINDICATORIA

En la presente Patente de Invención se reivindica:

1.- Método para la fabricación de pigmentos cerami-
cos comprendiendo la calcinación de una mezcla conteniendo
25 óxidos de circonio y silicio (o compuestos capaces de ceder
estos óxidos en la calcinación), un componente cromoforo -
y uno mineralizador, comprendiendo principios de iones de -
bario, de iones de metal alcali y iones de fluoruro o io-
nes de bromuro.



2.- Método según la reivindicación 1 en el que el cromóforo es pentóxido de vanadio o un compuesto capaz de ceder en la calcinación pentóxido de vanadio.

5 3.- Método según la reivindicación 2 en el que dicho compuesto es metavanadato de sodio.

4.- Método según la reivindicación 2 en el que dicho compuesto es metavanadato de amonio.

10 5.- Método según la reivindicación 1 en el que el cromóforo es óxido de praseodimio o un compuesto capaz de ceder en la calcinación óxido de praseodimio.

6.- Método según la reivindicación 5 en el que dicho compuesto es oxilato de praseodimio.

15 7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que los principios de metal alcali, iones de bario, de fluoruro, y cloruro son cloruro de sodio y fluoruro de bario.

20 8.- Método según la reivindicación 7 en el que el fluoruro de sodio y fluoruro de bario están presentes en la mezcla de calcinación en tales proporciones que constituyen respectivamente (1-20%) y (0,5-10%) en peso de la mezcla.

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la mezcla es calcinada a una temperatura dentro del orden de (850-1150)°C. Y

25 10.- " METODO PARA LA FABRICACION DE PIGMENTOS CERAMICOS " de conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva y gráficamente representada en los adjuntos --



planos para su mejor comprensión.

Esta memoria consta de NUEVE hojas escritas o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

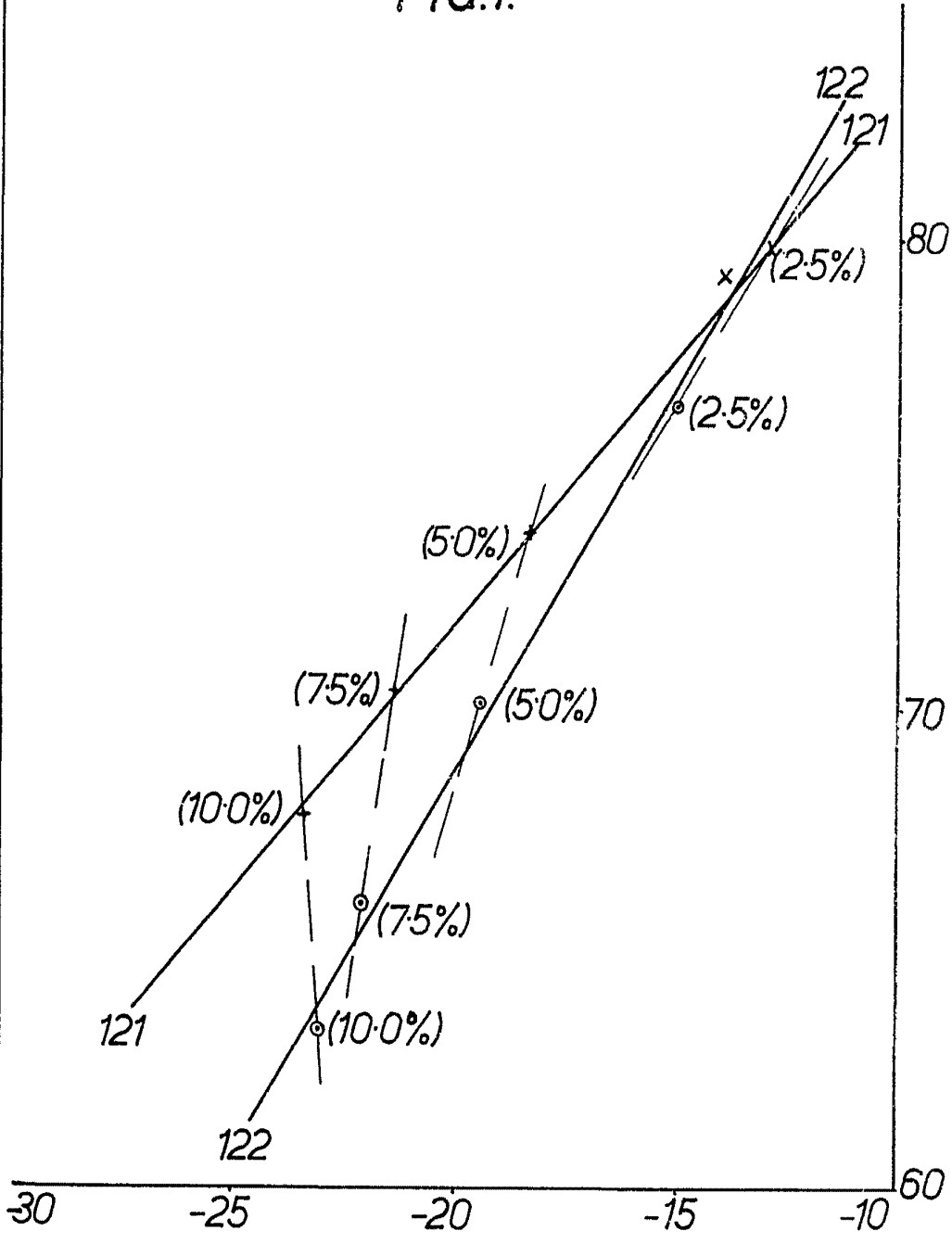
Madrid, 9 de Mayo de 1968

Por autorización de la interesada.

JOSE LOPEZ
P. R. *[Handwritten signature]*



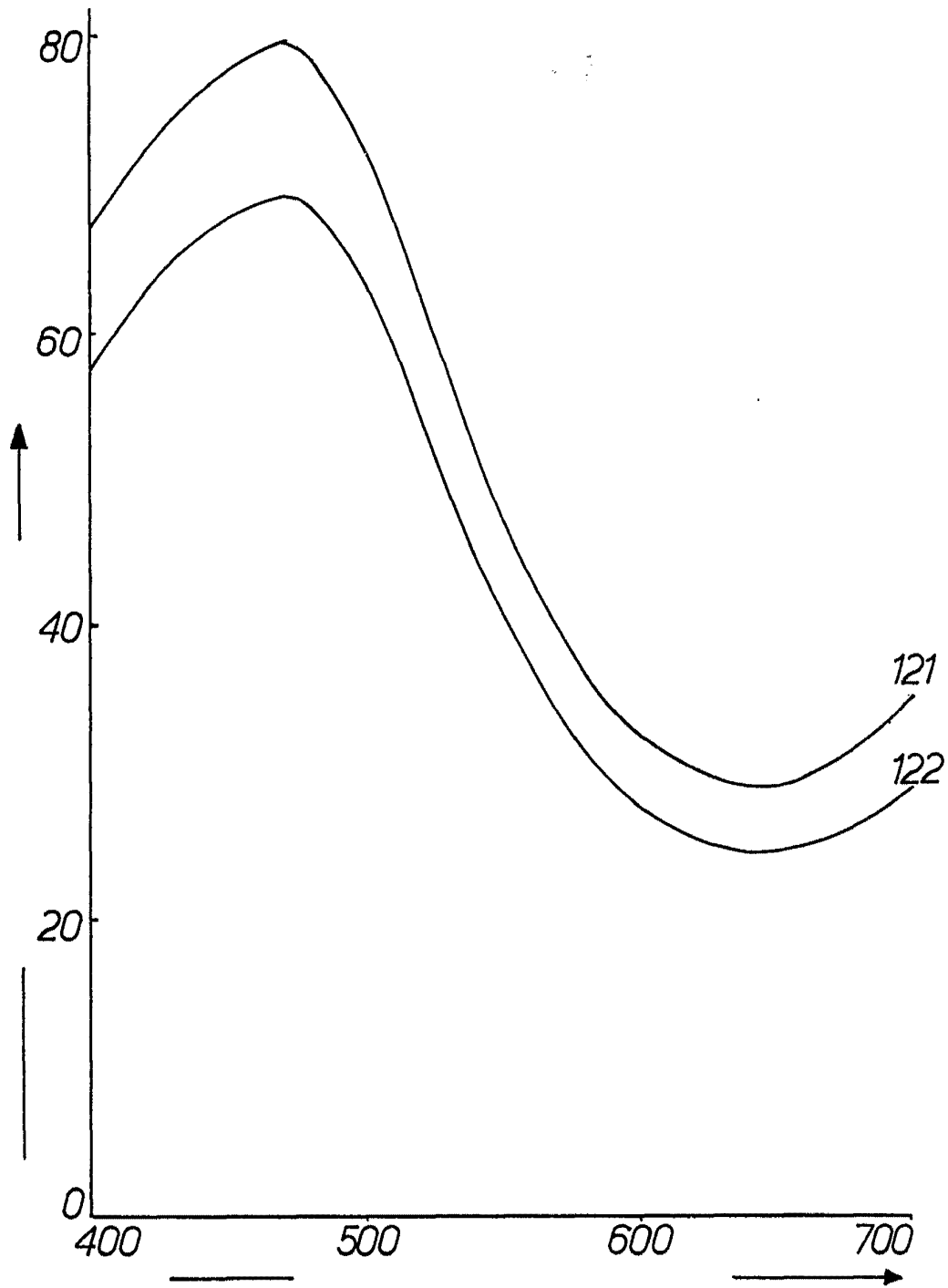
FIG.1.



Madrid 13 Enero 1968

JOSE LEON
P.P.

FIG.2.



Madrid 13 Enero 1968 JOSE LOPEZ
P.P.