

365401



SECCION TECNICA
REGISTRACION I.P.C.
CLASE <u>C-09-</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: D. FRANCISCO COSTELL LANDETE

RESIDENCIA: Angel Guimerá, 40.- VALENCIA

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
UN COLORANTE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO"

Prioridad: Patente n.º del.....

FUENTE DE ORIGEN: Patente alemana 1.242.500.-

gc.-



1 El Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial, de
26 de Julio de 1929, en su texto refundido publicado el 30
de Abril de 1930, establece los caracteres de patentabili-
dad de las invenciones de tipo industrial que tienen por
5 objeto obtener ventajas sobre lo ya conocido, admitiendo
por consiguiente como patentables, las nuevas máquinas, apa-
ratos, instrumentos, procesos de fabricación, etc. La am-
plitud de conceptos previstos como patentables, ha llevado
al legislador a aclarar (Artº. 46) que la enumeración con-
10 tenida en dicho cuerpo legal es puramente enunciativa y no
limitativa, haciéndola extensiva incluso a los descubri-
mientos de tipo científico (Artº. 47).

El Decreto de 26 de Diciembre de 1947, recogiendo
la Orden de 18 de Noviembre de 1935, confirma el criterio
15 legal de que también serán patentables los instrumentos, ob-
jetos, o partes de los mismos, que aporten a la función a
que son destinados, un beneficio o efecto nuevo, y en defi-
nitiva que constituyan una mejora sustancial sobre lo ante-
riormente conocido.

20 Pues bien, a tenor de lo expuesto, y en base al ar-
ticulado que recoge los conceptos expresados, debe conside-
rarse, que la invención a que se refiere la presente memo-
ria, constituye una novedad industrial, con características
y ventajas que la hacen merecedora del privilegio de explo-
25 tación exclusiva que por ella se solicita, premiando así
los méritos de quien aporta a la industria del país una me-
jora efectiva y precisamente comprendida entre las enuncia-
das por la Ley como patentables. (Arts. 46 y 47 en relación
con el 171, en su nueva redacción afectada por la Orden de
30 18 de Noviembre de 1935).



1 El presente invento se refiere a un procedi-
miento para la fabricación de un colorante azul de circo-
nio-vanadio a partir del silicato de circonio. El coloran-
te azul circonio-vanadio se considera como un colorante --
5 muy intenso y estable en la aplicación de la industria ce-
rámica y de esmaltería.

 En la patente alemana 849.074 se describe un
procedimiento para la fabricación de colorante azul circo-
nio-vanadio tipo silicato de circonio, utilizando: óxido -
10 de circonio, óxido de silicio, pentóxido de vanadio y even-
tualmente mineralizadores calcinando a temperaturas de 550
a 1300°C. En la fórmula anterior este colorante contiene -
de 60-70 por ciento en peso de ZrO_2 , de un peso aproximado
de 30 % de SiO_2 y de 3 a 5 % en peso de V_2O_5 . Este óxido -
15 de circonio ZrO_2 da lugar a la formación de $ZrSiO_4$ por ---
reacción térmica y química usual.

 Por otro procedimiento químico se mezcla el si-
licato de circonio molido $ZrSiO_4$ con un compuesto alcalino,
se cuece esta mezcla y se descompone con un ácido y el pro-
20 ducto obtenido de silicato de circonio y alcali, se disuel-
ve con ácido clorhídrico el circón para dar lugar al $ZrOCl_2$,
se filtra, y se transforma el $ZrOCl_2$ en el menos soluble -
 $ZrOSO_4$ por adición de ácido sulfúrico, se lava este preci-
pitado y se transforma con amoníaco o térmicamente en ZrO_2 .
25 Estos resultados están detallados en especial en varias pa-
tentes (por ejemplo la patente francesa 1.375.076, patente
alemana 1.209.932). Por estos procedimientos las filtracio-
nes de las suspensiones son muy difíciles a causa de un en-
gorroso gel que se produce, el cual hace muy lenta la fil-
30 tración, restando tiempo al proceso. Se han encontrado dis-



1 tintos procedimientos de simplificación llegándose a encontrar uno con solamente un paso de filtración. Así se describe en la patente italiana 668.402 -no obstante sin referencia más próxima- procedimiento descrito, por el que el
5 silicato de circonio alcalino se neutraliza con ácido mineral, se lavará y se secará. En la neutralización se utiliza por ejemplo el ácido sulfúrico convirtiendo el silicato de circonio alcalino en una mezcla de sulfato de sodio y sulfato de circonio u óxido de circonio y óxido de silicio
10 según los casos, en formas amorfa y coloidal. Por lavado se separa el sulfato de sodio, lo que es bastante difícil debido a las finas partículas de las combinaciones oxidadas. Una mejora de fabricación en la filtración se obtiene con la patente americana U.S. 2.871.138 según ésta la masa
15 después del tratamiento ácido se calienta entre 750 y 1000° C hasta conseguir la deshidratación. Esta es sin embargo - un suplementario paso de trabajo al descrito por la patente alemana 1.168.316 que ha de compensarse, donde se neutraliza el silicato de circonio alcalino con una sal sólida de amonio (cloruro amónico) del ácido mezclado y la neutralización tiene lugar durante el calentamiento. La sal
20 alcalina formada se lava posteriormente. Después de esto - el producto lavado se mezcla con un compuesto de vanadio, óxido de silicio (o suministrador del mismo) y un mineralizador y el colorante formado después de la cocción se muele lava y seca por el procedimiento usual.

25
30 Se encuentra ahora un procedimiento para la obtención del colorante azul de circonio-vanadio por calcinación del circón-silicio y contenedor de vanadio mezclados con eventual mineralizador, según este procedimiento -



1 se suprime la filtración engorrosa y la fabricación es más
sencilla y económica. El procedimiento se indica que se --
realiza mediante combinación del silicato de circonio con
alcalino en una proporción molar de silicato de circonio a
5 alcalino metal en inferior a 1 (metal alcalino a silicato
de circonio superior a 1.) y cocción a temperatura superior
a los 800°C, el producto obtenido se dispersa en agua en --
una proporción molar de agua a silicato de circonio 5:1 y
tratamiento de la suspensión obtenida durante un corto ---
10 tiempo con un ácido inorgánico, preferentemente ácido sul-
fúrico, en una cantidad de más de 0'5 equivalentes gramo
de ácido por átomo gramo de alcali, por lo que se mezcla --
antes, durante o después de la adición de ácido se añade --
óxido de vanadio o combinación productora de óxido de vana-
15 dio en cantidad de 0'01 a 0'10 moles, referido a V_2O_5 , por
mol de $ZrSiO_4$ y la mezcla mantenida hasta la desecación se
calcina entre 850 y 1150°C y por los procedimientos usua--
les se muele lava y seca.

Según lo indicado anteriormente, por este sen-
20 cillo procedimiento sucede que el silicato de circonio na-
tural sin separación de las sales de reacción y del ácido
silícico respetando las especiales condiciones del coloran-
te azul de circonio-vanadio se obtiene más intenso puro y
estable. Según la bibliografía precedente, para obtener un
25 producto de elevado valor se recomendaba una pureza especial
y en cada caso era necesario óxido de circonio libre proce-
dente de las sales de reacción como componente introductor
del circonio en la formación del colorante por encandeci--
miento, lo que no era de esperar.

30 La práctica puede conducir en cada caso a la



1 fabricación de colorantes corrientes y conocidas disposicio
nes.

5 El silicato de circonio debe introducirse en
estado de fina molienda, por lo que en la pulverización de
los productos de partida no se pondrá otra exigencia que la
adición de alcalino a temperatura de 800 a 1200°C, prefe--
rentemente de 950 a 1100°C en la cocción. De la misma mane
ra puede utilizarse también, hidróxido sódico, hidróxido -
potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato
10 de litio, etc. Por mol de $ZrSiO_4$ debe ponerse algo más de
1 mol de alcali referido al metal, preferentemente de 1 a
4 moles de alcali y los mejores resultados se obtienen con
1'5 a 3 moles. No es adecuada la introducción de una eleva
da proporción en alcalinos pues se pega en la cocción res--
15 pectivamente. La sinterización del producto final debe evi
tarse. Bajo las antedichas condiciones deberá lograrse en
condiciones de adecuada pulverización lo que permite que -
se pueda fabricar por un procedimiento más sencillo. Para
la aplicación se necesitará corrientemente un tiempo de --
20 1/2 a 2 horas. El tiempo necesario dependerá no solamente
del método utilizado sino también de la cantidad.

El material obtenido se suspende en adecuada
proporción de agua, contendrá por mol de silicato de circo
nio 5 moles de agua, que corresponde a una razón molar de
25 silicato de circonio a agua de 1:5 a 1:20. Mayor proporción
de agua no es perjudicial, pero no es conveniente técnica-
mente, porque el agua en exceso durante el procedimiento -
debe expulsarse nuevamente. Corrientemente se utilizará la
cantidad de agua precisa para obtener una suspensión fluí-
30 da que sea fácilmente bombeable, para que la suspensión ad



1 mita un ácido mineral. Como ácidos minerales se pueden --
utilizar los ácidos inorgánicos técnicos usuales. Pero los
mejores resultados se obtienen con el ácido sulfúrico. Re-
feridos sobre el álcali contienen no menos de 0'5 equiva--
5 lentes ácidos, preferentemente de 0'8 a 1'5 equivalentes -
ácidos.

10 Por la adición de ácido se obtendrá primera--
mente una mezcla muy fluída que se irá espesando hasta fi-
nalmente solidificar. Para lograr la cantidad óptima es --
preciso que la mezcla del ácido sea homogénea. Para obte--
ner mejor resultado, la mezcla del ácido se realiza en una
pequeña vasija a la que se van incorporando continua o pe-
riódicamente los componentes en adecuada proporción para -
permitir que la mezcla de los componentes mediante turbu--
15 lencia se realice en un corto tiempo, minutos y tal vez se
gundos.

Durante la fabricación de la suspensión antes
o después de la adición de ácido se incorpora el compuesto
de vanadio.

20 Preferentemente debe añadirse pentóxido de va-
nadio o vanadato amónico. Puede sin embargo utilizarse ---
otro compuesto de vanadio con la condición de que produzca
una combinación oxidada de vanadio, como por ejemplo cloru-
ro de vanadilo, oxifluoruro de vanadio, tricloruro de vana-
25 dio, etc. La combinación de vanadio puede adicionarse como
polvo sólido, suspensión acuosa o disolución.

30 La mezcla lograda se calcinará siguiendo el -
procedimiento más adecuado para la deshidratación a tempe-
ratura de 850 a 1150°C. La calcinación se efectúa utilizan-
do los procedimientos usuales en la obtención de los colo-



1 rantes cerámicos, como por ejemplo hornos cámara, túnel, -
mufla o rotatorio. El secado puede efectuarse en bandejas
de metal, en secadero de cámaras, secadero rotatorio y ---
eventualmente también en atomizadores de secado. Eventual-
5 mente puede efectuarse el secado y la calcinación en una -
estufa. Durante la calcinación debe mantenerse el producto
seco un mínimo de tiempo de 1/2 hora sobre una temperatura
de 850 a 1150°C, para que se obtenga un colorante con ape-
tecible calidad. Ningún cuidado especial sobre la atmósfe-
10 ra de la calcinación hay que tener. No es necesario, por
consiguiente, proteger el producto calcinado del acceso de
oxígeno mediante una cubierta o tapadera.

Se obtendrá una óptima intensidad colorante -
del producto calcinando de 950 a 1110°C. Por adición de mi-
15 neralizadores, tales como fluoruros, por ejemplo fluoruro
sódico, fluoruro potásico, oxifluoruro de circonio etc., -
se descende la temperatura óptima de calcinación unos 50°C.
La adición de mineralizadores no es sin embargo decisiva.

20 El calcinado resultante se muele y lava de sus
sales por los procedimientos usuales.

Los siguientes ejemplos nos ilustrarán sobre
la existencia del procedimiento más adecuado.

EJEMPLO 1

25 183 g. de Silicato de circonio $ZrSiO_4$ se mez-
clan con 186 g. de carbonato sódico Na_2CO_3 (de acuerdo con
una proporción de 3'5 átomos gramo de Na por mol de $ZrSiO_4$)
y en una cápsula abierta se cuece en un horno eléctrico du-
rante una hora a 1050°C. El producto cocido se mezcla en
30 un molino de bolas con 210 litros de agua, 9'4 gramos de -



1 vanadato amónico y 10'5 gramos de fluoruro de sodio (NaF)
y se pasa a una cápsula de vidrio y mezcla con agitación -
con 222 g. de ácido sulfúrico de 96%. La cantidad dicha co
rresponde a 11'7 moles de H_2O ; 0'04 moles de V_2O_5 y el --
5 consiguiente 0'25 moles de F por mol de $ZrSiO_4$ y 1'25 equi
valentes gramo de H_2SO_4 por átomo gramo de Na del Na_2CO_3 .
La masa primeramente líquida unos dos minutos después de -
la adición del ácido sulfúrico se coagula se seca y se cue
ce durante una hora a 1000°C, se muele en húmedo, lava y -
10 seca. El producto, que se presenta en polvo, aplicándolo -
sobre una masa cerámica o esmalte produce una fuerte colo
ración azul.

EJEMPLO 2

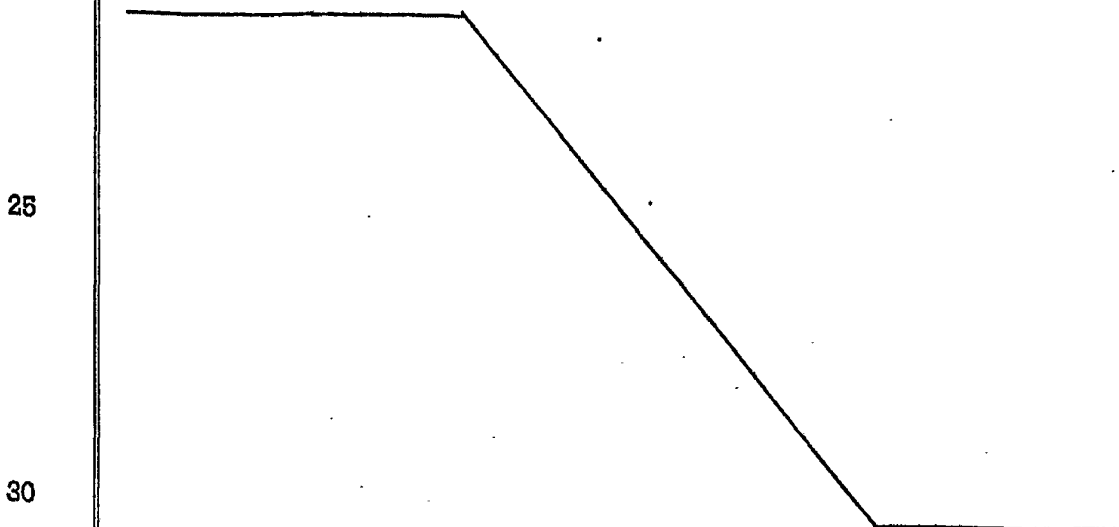
15 Como en el ejemplo 1, pero ninguna adición de
NaF y cocido aproximadamente a 1050°C un promedio de 1000°C.
El matiz del polvo es algo más verdoso que el producto del
ejemplo 1. La coloración de una masa o esmalte cerámico --
produce un tono de color semejante al del ejemplo 1.

EJEMPLO 3

20 183 g. de silicato de circonio $ZrSiO_4$ se mez
clarán en una malaxadora con 106 g. de carbonato sódico --
 Na_2CO_3 (correspondiendo a una proporción de 2 átomos gramo
de alcali Na por mol de $ZrSiO_4$) y calcinado en un horno ro
tatorio calentado por gas durante 3 horas a 1000°C. El pro
25 ducto poroso atacado en la calcinación se coloca en un de
pósito para su homogenización con intensa agitación y 250
litros de agua 9'4 kg. de vanadato amónico NH_4VO_3 y 10'5
kg. de NaF. En una bomba de dosificación se acelera en dos
horas esta mezcla, y a la suspensión se añade 270 litros -
30 de ácido sulfúrico del 96 % en horas se realiza la mezcla



1 de 17 kg. de ácido sulfúrico del 96 % continuamente en una
estrecha y adecuada cápsula con intensa agitación, por en-
cima de los agregados existe una abertura para esta incor-
poración, en el lado de esta abertura hay un útil depósito
5 de dos litros que garantiza la incorporación en un tiempo
de unos segundos. La cantidad adicionada cumple proporción
de 13'9 moles de H₂O; 0'04 moles de V₂O₅ y aproximadamente
0'25 moles de F por mol de ZrSiO₄ y 1'25 equivalentes gra-
mo de H₂SO₄ por átomo gramo de Na del Na₂CO₃. Lo que se re-
10 tira por la abertura, todavía fluído la mezcla se introduce
en un horno rotatorio en el que gelifica en unos dos minu-
tos en la abertura de salida del rotatorio se queda una --
porción de masa que se desmigaja, la masa se seca y calien-
ta en tres horas largas sobre 1000°C. Se vacía el horno, se
15 introduce el producto cocido en un molino de bolas con ---
unos 200 litros de agua, se separan las sales solubles por
lavado y se seca el colorante, del que se obtienen unos --
185 kgs. Este producto presenta un aspecto pulverulento --
que produce una coloración azul intensa sobre masas cerámi-
20 cas o esmaltes.





1 Hecha la descripción a que se refiere la memoria
que antecede, es preciso insistir en que los detalles de
realización de la idea expuesta, pueden variar, es decir,
que pueden sufrir pequeñas alteraciones, basadas siempre
5 en los principios fundamentales de la idea, que son en esen-
cia los que quedan reflejados en los párrafos de la des-
cripción hecha. En efecto, el Artículo 48 del Estatuto vi-
gente sobre Propiedad Industrial, establece como no paten-
tables, en su apartado tercero, "los cambios de forma, di-
10 mensiones, proporciones y materias de un objeto ya patenta-
do" fijando así el criterio del legislador en el sentido
de que patentada una idea que pueda dar lugar a una reali-
dad práctica e industrializable, nadie podrá apoyarse en
ella para, a pretexto de haber introducido ligeras modifi-
15 caciones, presentarla como nueva y propia.

Este principio, en cuanto al alcance de la protec-
ción del objeto patentado se refiere, se halla confirmado
por numerosas Sentencias del Tribunal Supremo, y entre ellas,
como más terminantes, en las de fechas 16 de Octubre de 1954,
20 23 de Enero de 1959, 20 de Marzo de 1964 y otras.

Establecido el concepto expresado, en cuanto a la
amplitud que debe darse a la protección solicitada, se re-
dacta a continuación la Nota de Reivindicaciones, de acuer-
do con lo que se establece en el último párrafo del apar-
25 tado tercero del Artículo 100 de la Ley, sintetizando así
las novedades que se desean reivindicar:

NOTA DE REIVINDICACIONES

En resumen, el privilegio de explotación exclusi-
va que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones si-
30 guientes:



1

1.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CO
LORANTE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO, que efectuándose por cal-
cinación de óxido de circonio-, óxido de silicio- y óxido -
de vanadio mezclados mineralizadores, se caracteriza por la
5 mezcla de silicato de circonio con alcalinos en una propor-
ción molar referida a metal alcalino con respecto al silica-
to de circonio sobre 1 cocido a 800°C o superior abierto -
al aire, la mezcla bien cocida se mezcla con agua en una -
proporción molar agua silicato de circonio de 5:1 y tratada
10 la suspensión obtenida en húmedo en corto tiempo con un -
ácido inorgánico, preferentemente ácido sulfúrico, en can-
tidad de más de 0'5 equivalentes gramo de ácido por átomo
gramo de alcali añadido, durante o después de la adición de
ácido se añade óxido de vanadio o una combinación de vana-
15 dio en cantidad de 0'01 a 0'10 moles, de V_2O_5 por mol de --
 $ZrSiO_4$ añadido en la mezcla original y calcinado a 850 a -
1150°C y la combinación obtenida se lava seca por el proce-
dimiento usual.

10

15

20

2.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN -
COLORANTE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO, según reivindicación
1ª, caracterizado porque se trabajará con una relación mo-
lar metal alcalino: silicato de circonio de 1:1 a 4:1.

25

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CO
LORANTE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO, según las reivindicacio-
nes 1 y 2, caracterizado porque se trata el silicato de --
circonio $ZrSiO_4$ a temperaturas de 950 a 110°C.

30

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CO
LORANTE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO, según reivindicaciones 1
a 3, caracterizado porque la suspensión acuosa se efectúa -
en una relación molar de agua: silicato de circonio de 5:1



1 a 20:1.

5 5.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN -
COLORANTE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO, según reivindicaciones
1 a 4, caracterizado porque se añade a la suspensión de --
0'8 a 1'5 equivalentes de ácido sulfúrico referido con res
pecto al alcali.

10 6.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN -
COLORANTE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO, según reivindicaciones
1 a 5, caracterizado porque se efectúa la calcinación a --
temperaturas de 850º a 1150ºC.

15 7.- Se reivindica por último, como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se -
solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN COLORAN
TE AZUL DE CIRCONIO-VANADIO".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado -
en la presente memoria, que consta de trece páginas mecano
grafiadas.

Madrid, 28 de marzo de 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30

30