

406197

30 AGO 1972



406197
P.- 50.982

OZ 71084 Span

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.² C04B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en Troisdorf, Bez. Köln, República Federal
Alemana.

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERPOS COLO
RANTES CERAMICOS ROSAS"

(Clase Internacional C09o)

31.5.72

- 1 -

406197

30



Es sabido preparar pigmentos colorantes cerámicos con diferentes coloraciones mediante calcinación o cocción de mezclas de ZrO_2 , SiO_2 , óxidos metálicos suministradores de color (los llamados cromóforos) y agentes mineralizadores. En estos procedimientos se utiliza predominantemente una atmósfera oxidante.

Los óxidos metálicos suministradores de color conducen a que en el retículo del silicato de zirconio se incorporen parcialmente los correspondientes iones metálicos. Resulta una coloración enteramente específica. Compuestos suministradores de color típicos son por ejemplo los óxidos de vanadio, praseodimio, neodimio, cobalto, manganeso y hierro.

En calidad de agentes mineralizadores entran en consideración compuestos de metales alcalinos tales como por ejemplo fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, oxifluoruro de zirconio y cloruro de sodio, pero también nitratos de metal alcalino y de amonio. Estas sustancias actúan prácticamente como aceleradores de la reacción, lo cual significa en la práctica que la temperatura de sinterización puede ser mantenida correspondientemente en un valor reducido.

Como materias primas de ZrO_2 se utilizan en los procedimientos habituales bien sea óxido de zirconio natural (baddeleyita preparada por flotación) bien

406197



5 sea óxido de zirconio obtenido por disgregación química. La disgregación química de silicato de zirconio - consiste prácticamente en un procedimiento que es conocido de la química analítica bajo la designación de disgregación de carbonatos o de sosa.

10 Los pigmentos colorantes descritos entran en utilización en la técnica, entre otras cosas, en una masa vitrificada. Por esta razón, la calidad de los cuerpos colorantes se ensaya en general también en masa vitrificada o en un vidriado. Un ejemplo de uno de tales vidriados lo constituye por ejemplo una mezcla fundida de las siguientes sustancias: SiO_2 54 %, ZrO_2 ... 4 %, Al_2O_3 ... 9 %, Fe_2O_3 ... 0,2 %, CaO ... 4 %, MgO ... 1 %, Na_2O ... 3 %, K_2O ... 1 %, PbO ... 5 %, ZnO ... 4%, B_2O_3 ... 10 %.

15 Para el ensayo de los pigmentos colorantes o para la utilización técnica en masa vitrificada son necesarios aproximadamente 3 a 5% de cuerpos colorantes. Mediante un molino de laboratorio se produce una mezcla íntima de polvo de vidriado, cuerpos colorantes y algo de agua. Luego la masa es aplicada a continuación sobre una placa de pared (cocción en bizcocho) y secada, y cocida a temperaturas de 1000 a 1100°C en general por una duración de 10 minutos. Uno de tales pigmentos colorantes puede ser designado como técnica

20

25

406197

30



mente útil sólo cuando conserva un color brillante e intenso.

Una adición de óxido de hierro o de sustancias que forman óxido de hierro conduce, por ejemplo de acuerdo con la memoria de patente alemana 1.163.222 y la memoria de patente alemana número 1.204.996, a pigmentos coloreados de rosa coral. También es objeto de la memoria de publicación alemana 1.900.056 un procedimiento para la preparación de cuerpos colorantes cerámicos rosas, en donde una receta perfectamente determinada conduce a la coloración deseada. En los tres procedimientos conocidos especificados se utiliza tal como es usual en los procedimientos habituales, de modo general, ZrO_2 obtenido por disgregación química a partir de silicato de zirconio o también ZrO_2 natural.

Tal como es sabido, el ZrO_2 se puede obtener a partir de silicato de zirconio de modo muy elegante también por una disgregación térmica. Tal procedimiento está descrito por ejemplo en la memoria de patente belga número 429.367. Además de ello, se ha de hacer referencia a este respecto a la siguiente bibliografía: "Gmelin's Handbuch der Anorgan. Chemie, - Zirkonium" Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 8ª edición, 1958, páginas 56 y siguientes.

También una separación del óxido de zirco-



5 nio, obtenido por disgregación térmica, del ácido silícico se puede realizar de modo técnicamente sencillo mediante flotación, y está protegida por ejemplo en la memoria de patente alemana 1.118.178. Es llamativo el hecho de que el ZrO_2 obtenido por disgregación
10 térmica no haya sido utilizado hasta el momento como materia prima para el proceso de calcinación en la producción de pigmentos cerámicos. Los ensayos han mostrado que el empleo de óxido de zirconio, que se había obtenido por una disgregación térmica, no conduce en la preparación de pigmentos azules y verdes al éxito técnico deseado. En efecto, resultaban pigmentos colorantes que cuando eran utilizados en vidriados producían sólo una coloración de poca intensidad y pálida. Sólo cuando se utilizaba ZrO_2 obtenido
15 por disgregaciones químicas o zirconia natural aparecía el efecto deseado, es decir un color brillante e intenso.

20 Debido a que el ZrO_2 obtenido por disgregaciones químicas a causa del costoso proceso de disgregación y asimismo la zirconia natural no sólo son materias primas muy caras, sino que además de ello tienen la desventaja técnica de que conducen a cuerpos colorantes cerámicos que, en lo que se refiere a su
25 sollicitación por temperatura en vidriados, están limi

406197

30 AGO



tados a temperaturas hasta de aproximadamente 1.100°C,
un legítimo deseo de la técnica cerámica consistía en
encontrar materias primas de ZrO_2 que pudieran ser -
preparadas mediante procedimientos sencillos y que a
5 fin de cuentas condujesen a cuerpos color antes cerá-
micos que en vidriados puedan ser sometidos incluso a
temperaturas más elevadas sin que aparezca un empali-
decimiento del color.

Se ha encontrado ahora que, de modo sorpren-
10 dente, por utilización de ZrO_2 obtenido por disgrega-
ción térmica, se llega a cuerpos colorantes cerámicos
rosas muy útiles técnicamente en vidriados si para la
calcinación se toman como base mezclas de las sustan-
cias de partida con composiciones perfectamente deter-
15 minadas. En este caso puede partirse tanto de un óxi-
do de zirconio obtenido por disgregación térmica de si-
licato de zirconio, que ha sido ampliamente liberado
de SiO_2 , como también de un material de zirconio dis-
gregado térmicamente, que además de óxido de zirconio
20 contiene todavía grandes proporciones del ácido silí-
cico que originalmente estaba presente en el silicato.
En el último caso se trata por lo tanto del producto
disgregado "no sometido a flotación".

Un objeto más concreto del invento es un -
25 procedimiento para la preparación de cuerpos coloran-



tes cerámicos rosas por calcinación de mezclas de óxi-
do de zirconio, ácido silícico, agentes mineralizado-
res alcalinos que contienen fluoruro de sodio, cloru-
ro de sodio y nitratos de metal alcalino o de amonio,
5 y compuestos que forman óxido de hierro, preferible-
mente sulfato de hierro divalente heptahidratado, a -
temperaturas de 700-1300°C, el cual procedimiento es-
tá caracterizado porque se utiliza óxido de zirconio,
obtenido por disgregación térmica de silicato de zir-
conio, el cual

10

a) ha sido liberado de SiO_2 hasta un conte-
nido residual de 1 a 4% en peso, preferiblemente de -
2,5% en peso, o

15

b) tiene todavía un contenido de SiO_2 de 25
a 35% en peso, preferiblemente de 30% en peso;
empleándose en el caso a) mezclas en las cuales las -
sustancias de partida se presentan en la proporción :

20

1,0 moles de ZrO_2 (contenido de SiO_2 : 1
a 4 % en peso)

1,1 a 1,3 moles de SiO_2

0,3 a 0,4 moles de sulfato de hierro divalente
heptahidratado o compuestos que
forman óxido de hierro

1,0 a 1,1 moles de fluoruro de sodio

0,3 a 0,4 moles de cloruro de sodio

25

0,1 a 0,3 moles de nitratos de metal alcalino
o de amonio;

406197



y empleándose en el caso b) mezclas en las cuales las sustancias de partida se presentan en la proporción:

- 1,0 moles de ZrO_2 (contenido de SiO_2 : 25 a 35% en peso)
- 5 0,2 a 0,3 moles de sulfato de hierro divalente - heptahidratado o compuestos que forman óxido de hierro
- 0,5 a 0,7 moles de fluoruro de sodio
- 0,1 a 0,2 moles de cloruro de sodio
- 0,1 a 0,2 moles de nitratos de metal alcalino o de amonio.

10 Si, de acuerdo con el invento, se parte de un óxido de zirconio obtenido por disgregación térmica de silicato de zirconio, que ha sido liberado de SiO_2 hasta un contenido residual de 1 a 4% en peso, - preferiblemente de 2,5% en peso, se ha de utilizar -
15 preferiblemente un material en el cual la amplia eliminación del ácido silícico que había quedado contenido originalmente en el producto bruto se efectuó por flotación de acuerdo con procedimientos conocidos. - Sin embargo, en principio, el invento no se limita al
20 empleo de dicho "material sometido a flotación" sino que de acuerdo con el invento se puede emplear también un óxido de zirconio obtenido por disgregación térmica de silicato de zirconio que ha sido liberado de la -
25 parte principal del ácido silícico de acuerdo con otros procedimientos; otros procedimientos apropiados para -



la eliminación de ácidos silícicos son por ejemplo un tratamiento con ácido fluorhídrico o ácido clorhídrico, pasando a emplearse este último en caliente.

5 El tono de color en la utilización en vidria
dos o materiales similares de los cuerpos colorantes
rosas, producidos de acuerdo con el procedimiento del
invento, puede ser hecho variar a deseo, mediante la
adición de ácido silícico adicional (especialmente -
10 cuarzo), entre un color rosa coral pasando por un co-
lor rosa azulado hasta un color rosa parduzco. El áci-
do silícico empleado adicionalmente no deberá sobre-
pasar, no obstante, la cantidad de 0,3 a 0,4 moles, -
referido a las anteriores recetas.

15 En el procedimiento de acuerdo con el inven-
to las materias primas se emplean en forma de un pol-
vo lo más fino que sea posible. Tal como ocurre en los
procedimientos habituales, se puede añadir a la mezcla
agua en una cantidad de aproximadamente 1,0 a 1,3 mo-
les.

20 Sorprendentemente se encontró que también -
se puede trabajar con poca cantidad de agua o en total
ausencia de agua. Esto significa un progreso técnico,
dado que el agua no necesita ser eliminada de manera
costosa antes de la calcinación. Un trabajo en ausen-
25 cia de agua en la preparación de pigmentos colorantes

406197

30 AGO



cerámicos no era conocido hasta ahora.

El mezclado de los componentes individuales se efectúa convenientemente en un molino de bolas, -
siendo necesario para la distribución homogénea un -
5 tiempo de molienda de aproximadamente 20 minutos. La
mezcla de sustancias así obtenida es incorporada en -
un crisol refractario, que previamente ha sido espolvoreado en su interior con ZrO_2 monoclinico finamente
10 pulverizado, talco o material similar. Después de cubrir con un bloque cerámico, el material es cocido durante aproximadamente 2,5 horas en el horno eléctrico. Después de la cocción se efectúa de modo habitual un desmenuzamiento adicional del producto en el molino de bolas hasta un tamaño de granos menor de 40 micras.

15 Los cuerpos colorantes cerámicos rosas preparados de acuerdo con el presente nuevo invento son apropiados no sólo como agentes de coloración para vidriados, sino también como cuerpos coloreadores para vidriados de capas inferiores, agentes coloreadores -
20 de esmaltes vítreos y para otros fines cerámicos y de pigmentación. La calidad de los cuerpos colorantes es ensayada convenientemente, tal como se describe anteriormente, en una masa vitrificada o con un vidriado de la composición ya citada. La concentración y las -
25 condiciones de ensayo se corresponden también con los

406197



datos ya especificados.

Dado que el ZrO_2 obtenido por una disgregación
térmica puede ser preparado a escala técnica de modo po
co costoso, y el empleo del mismo de acuerdo con el -
5 presente nuevo invento conduce a pigmentos colorantes
muy estables térmicamente, se comprueba claramente el
progreso técnico al que conduce la presente propuesta.

El empleo de óxido de zirconio obtenido por
disgregación térmica de silicato de zirconio, el cual
10 contiene todavía la mayor parte del ácido silícico -
que había quedado contenido originalmente en el silica
to de zirconio, significa en la práctica un aumento -
considerable adicional del progreso técnico al que -
conduce el procedimiento de acuerdo con el invento. -
15 En efecto, se ha suprimido la etapa de flotación, que
siempre exige algún tiempo.

Los cuerpos colorantes rosas preparados de
acuerdo con el invento pueden ser ensayados de modo -
elegante y barato en cuanto a sus propiedades ópticas
20 de acuerdo con el llamado sistema CIE. CIE es la abre
viatura de "Comisión Internationale de l'Eclairage".
El sistema CIE ha sido descrito ampliamente en "Far-
benlehre und Farbenmessung" de Werner Schultze, -
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Nueva York, -
25 1966.

31.5.72

406197



Para el ensayo, los cuerpos colorantes preparados de acuerdo con el invento son incorporados en un vidriado de la composición ya citada en una concentración de 4% en peso y son cocidos del modo usual. -

5 Como patrón de comparación se utiliza un vidriado igual, el cual no obstante había sido coloreado mediante un cuerpo colorante rosa, que se había preparado según el procedimiento de la memoria de publicación alemana - 1.900.056 (procedimiento de Goldschmidt).

10 En la medición se utiliza el aparato medidor de color y de diferencias de color Hunterlab D 25 (Hunter Associates Laboratory, Inc., 9529, Lee Highway, - Fairfax, Virginia).

15 Si tales ensayos se efectúan con los cuerpos colorantes cerámicos rosas preparados de acuerdo con el invento, en los cuales se ha tomado como base óxido de zirconio sometido a flotación, obtenido por disgregación térmica, resultan los siguientes índices: Claridad L de 70,0 a 74,0, de modo preferible aproximadamente 71,0

20 Porción roja 4a de 10,0 a 14,5, de modo preferible aproximadamente 13,0

Porción amarilla 4b de 8,0 a 9,0, de modo preferible aproximadamente 8,0.

25 Por el contrario, si tales ensayos se llevan



a cabo con los cuerpos colorantes preparados de acuerdo con el invento, en los cuales se ha tomado como base óxido de zirconio no sometido a flotación, obtenido por disgregación térmica, resultan los siguientes índices:

5

Claridad L de 71,0 a 74,0, de modo preferible aproximadamente 72,0

Porción roja +a de 11,0 a 14,0, de modo preferible aproximadamente 13,0

10

Porción amarilla +b de 8,0 a 9,0, de modo preferible aproximadamente 8,0

Cuerpos colorantes rosas cerámicos preparados de acuerdo con el invento con la composición química

15

55 a 60 % de ZrO_2
 34 a 38% de SiO_2
 0,05 a 0,1 % de TiO_2
 2,00 a 3,0 % de Fe_2O_3
 0,01 a 0,2 % de Na_2O
 0,05 a 1,0 % de K_2O

cuando se utilizan en un vidriado con la composición en estado fundido (mezcla de partida)

20

SiO_2	54 % en peso
ZrO_2	4 "
Al_2O_3	9 "
Fe_2O_3	0,2 "
CaO	4 "
MgO	1 "

25

406197



NaO	3	% en peso
K ₂ O	1	"
PbO	5	"
ZnO	4	"
B ₂ O ₃	10	"

5 proporcionan en una concentración de 4% en peso, referido al vidriado de base, de acuerdo con procedimientos de ensayo conocidos según el sistema CIE, utilizando el aparato medidor de color y de diferencia de color Hunterlab D 25.

10 una claridad L de 70,0 a 74,0, de modo preferible - aproximadamente 71,0

una porción roja +a de 10,0 a 14,5, de modo preferible aproximadamente 13,0

15 y una porción amarilla +b de 8,0 a 9,0, de modo preferible aproximadamente 8,0.

si en calidad de patrón de comparación se utiliza un vidriado con la composición arriba indicada que ha sido coloreado por medio de 4% en peso de un cuerpo colorante rosa de acuerdo con la memoria de publicación

20 alemana 1.900.056, tomándose como base en la preparación del cuerpo colorante rosa últimamente citado una baddeleyita tratada por flotación con la siguiente - composición:

	96	a	97	% de ZrO ₂
25	1	a	1,1	% de SiO ₂



0,1 a 0,2 % de TiO_2
 1,4 a 1,5 % de HfO_2
 0,05 a 0,10 % de Fe_2O_3

5 Además, los cuerpos colorantes cerámicos ro-
 sas preparados de acuerdo con el invento, con la com-
 posición química

55 a 65 % de ZrO_2
 27 a 37 % de SiO_2
 0,05 a 0,1 % de TiO_2
 10 2,0 a 3,0 % de Fe_2O_3
 0,01 a 0,2 % de Na_2O
 0,05 a 1,0 % de K_2O

proporcionan en el caso de ser utilizados en los vi-
 driados arriba indicados bajo las mismas condiciones:
 15 una claridad L de 71,0 a 74,0, de modo preferible apro-
 ximadamente 72,0
 una porción roja +a de 11,0 a 14,0, de modo preferible
 aproximadamente 13,0
 y una porción amarilla +b de 8,0 a 9,0, de modo prefe-
 rible aproximadamente 8,0.

20 El invento es explicado con más detalle con
 ayuda de los siguientes Ejemplos:

Ejemplo 1.

a) Preparación del cuerpo colorante cerámico rosa.

25 Se preparó una mezcla en polvo con la siguien

406197

30



te composición:

34 g de óxido de zirconio (obtenido por disgregación
térmica de silicato de zirconio y que contiene 2,5%
en peso de ácido silícico, referido al peso total de
esta materia prima de Zr, "material sometido a flota
ción")

5 20 g de cuarzo

24 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

12 g de NaF

5 g de NaCl

5 g de KNO_3

10 El mezclado se efectuó a lo largo de 20 mi-
nutos en un molino de bolas de fuerza centrífuga (bolas
de corindón de 10 mm de diámetro). Toda la mezcla fue
alimentada a un crisol de chamota, que previamente ha-
bía sido espolvoreado en su interior con ZrO_2 monoclí-
nico fino, y después de cubrir mediante un bloque ce-
rámico, fué calentada en el horno eléctrico durante -
15 2,5 horas a 900°C. Después de enfriamiento se presen-
tó un cuerpo colorante coloreado de rosa, el cual nue-
vamente fue desmenuzado mediante el molino de bolas.

20 El tamaño de granos era menor de 40 micras.

b) Ensayo del cuerpo colorante

1 g del cuerpo colorante rosa así preparado
fue mezclado con 25 g de un polvo de vidriado que te-
nía la composición química ya indicada arriba. También
25 este mezclado se efectuó en un molino de bolas después

8.6.72

406197



de previa adición de 12 ml de una solución al 0,5% de
tilosa durante una hora. Luego, la suspensión coloreada
así resultante fue aplicada mediante un patín vi-
driador sobre placas de pared de 108 x 108 mm (cocción
5 en bizcocho) en un espesor de aproximadamente 1 mm, se
cada, alimentada en una caja de chamota y cocida en -
un horno eléctrico. La velocidad de calentamiento era
de 18°C/minuto. La temperatura final de 1100°C fue man-
tenida durante 10 minutos. Finalmente se enfrió.

10 Para el ensayo óptico de las placas de pared
calcínadas coloreadas de este modo se utilizó el apa-
rato medidor de color y de diferencia de color Hunter
lab D 25 y como patrón de comparación se empleó una -
placa de pared que se correspondía enteramente con las
15 ya descritas, sólo con la diferencia de que, en lugar
del cuerpo colorante de acuerdo con el invento, conte-
nía un cuerpo colorante rosa que había sido preparado
de acuerdo con la enseñanza técnica de la memoria de
publicación alemana 1.900.056. En calidad de óxido de
20 zirconio se había utilizado en este caso una baddele-
yita tratada por flotación, que tenía los siguientes
valores analíticos:

	96	a	97	% de ZrO ₂
	1,0	a	1,1	% de SiO ₂
25	0,1	a	0,2	% de TiO ₂

406197

30



1,4 a 1,5 % de HfO_2

0,05 a 0,10 % de Fe_2O_3

Se determinaron los siguientes índices:

Claridad L : 71,01

5 Porción roja +a: 13,48

Porción amarilla +b : 8,32

El cuerpo colorante cerámico rosa preparado de acuerdo con a) fue analizado también químicamente.

Resultaron los siguientes valores:

10 58,9 % de ZrO_2
36,8 % de SiO_2
2,96% de Fe_2O_3
0,18% de Na_2O
0,73 % de K_2O

15

Ejemplo 2.

a) Preparación del cuerpo colorante cerámico rosa.

Se procedió de acuerdo con el Ejemplo 1, sólo con la diferencia de que se empleó la siguiente -
mezcla en polvo:

20

54 g de óxido de zirconio (obtenido por disgregación térmica de silicato de zirconio y que contiene 30% en peso de ácido silícico, referido a la materia prima de Zr total)

24 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

12 g de NaF

25

8.6.72

406197

30 A60



5 g de NaCl

5 g de NH_4NO_3

b) Ensayo del cuerpo colorante

5 Análogamente al Ejemplo 1, utilizando el -
cuerpo colorante rosa así obtenido se preparó una pla-
ca de pared coloreada correspondiente, y tomando como
base el patrón de comparación ya descrito se determi-
nó la característica óptica de acuerdo con el sistema
CIE igual que en el Ejemplo 1. Resultaron los siguien-
tes índices:

Claridad L :	71,09
Porción roja +a :	13,97
Porción amarilla +b:	8,50

10 El análisis químico dió los siguientes valo-
res:

15 62,08 % de ZrO_2
28,72 % de SiO_2
2,49 % de Fe_2O_3
0,14 % de Na_2O
20 0,43 % de K_2O

Ejemplo 3.

Se preparó un cuerpo colorante cerámico de
acuerdo con el Ejemplo 1, sólo con la diferencia de -
25 que la mezcla en polvo de partida contenía adicional-

406197



5 mente 10 g de polvo de cuarzo. Después de esto se preparó primero, tal como en los dos Ejemplos precedentes, una suspensión acuosa de un vidriado coloreado. Después de aplicación sobre una placa de pared y de cocción se determinaron las propiedades ópticas de acuerdo con el sistema CIE, y se encontraron los siguientes índices:

10 Claridad L: 69,24
Porción roja +a : 14,94
Porción amarilla +b: 11,04

15 Estos valores, tal como lo muestra incluso la simple observación de la placa de pared ensayada, indican que el color rosa presente es esencialmente más parduzco que los colores de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4.

20 Se procedió igual que en el Ejemplo 3, sólo con la diferencia de que se empleó una menor cantidad de polvo de cuarzo adicional, a saber 5 g.

El ensayo óptico proporcionó aquí los siguientes índices:

25 Claridad L : 71,02
Porción roja +a : 12,53
Porción amarilla +b: 6,61

406197



En el presente caso se presentó un color rosa que en comparación con los colores de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 era azulado.

5

Ejemplo 5. (ensayo comparativo negativo).

a) Preparación del cuerpo colorante

10

Se preparó un cuerpo colorante de acuerdo con la receta de la memoria de publicación alemana 1.900.056, sólo con la diferencia de que en lugar de óxido de zirconio natural (baddeleyita) se utilizó un óxido de zirconio obtenido por disgregación térmica de silicato de zirconio, que tenía además un contenido residual de SiO_2 de 2,2% en peso. Después de coloración del vidriado y de aplicación sobre la placa de pared resultó después de la cocción una coloración rosa pálida y sucia. El análisis químico del cuerpo colorante correspondía aproximadamente a los de los cuerpos colorantes rosas preparados de acuerdo con el invento.

15

20

Ejemplos 6 a 9.

25

Se procedió de acuerdo con los Ejemplos 1 a 4, sólo con la diferencia de que a la mezcla en polvo correspondiente para la preparación del cuerpo colorante se añadieron antes de la homogeneización 9 g de -

406197

30 AGO



agua.

En todos los casos se obtuvieron cuerpos colorantes rosas que en sus propiedades se correspondían enteramente a los respectivos cuerpos colorantes de acuerdo con los Ejemplos 1 a 4.

5

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 31 de Agosto de 1971, bajo el Nº P 21 43 525.6, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

15

REIVINDICACIONES

20

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:

25

1.- Procedimiento para la preparación de cuerpos colorantes cerámicos rosas por calcinación de

31.5.72

- 22 -





406197

mezclas de óxido de zirconio, ácido silícico, agentes
 minerilizadores alcalinos, que contienen fluoruro de
 sodio, cloruro de sodio y nitratos de metal alcalino
 o de amonio, y compuestos que forman óxido de hierro,
 5 preferiblemente sulfato de hierro divalente heptahidra-
 tado, a temperaturas de 700 a 1300°C, caracterizado -
 porque se utiliza óxido de zirconio obtenido por dis-
 gregación térmica de silicato de zirconio, el cual o
 bien a) ha sido liberado de SiO₂ hasta un contenido re-
 10 sidual de 1 a 4 % en peso, preferiblemente de 2,5% -
 en peso; o bien b) todavía tiene un contenido de SiO₂
 de 25 a 35% en peso, preferiblemente de 30% en peso;
 empleándose en el caso a) mezclas en las cuales las -
 sustancias de partida están presentes en la proporción:
 15 1,0 moles de ZrO₂ (contenido de SiO₂ : 1 a 4% en peso);
 1,1 a 1,3 moles de SiO₂; 0,3 a 0,4 moles de sulfato de
 hierro divalente heptahidratado o compuestos que for-
 man óxido de hierro; 1,0 a 1,1 moles de fluoruro de -
 sodio; 0,3 a 0,4 moles de cloruro de sodio; 0,1 a 0,3
 20 moles de nitratos de metal alcalino o de amonio; y em-
 pleándose en el caso b) mezclas en las cuales las sus-
 tancias de partida están presentes en la proporción de
 1,0 moles de ZrO₂ (contenido de SiO₂ : 25 a 35% en pe-
 so); 0,2 a 0,3 moles de sulfato de hierro divalente -
 25 heptahidratado o compuestos que forman óxido de hierro;



406197



0,5 a 0,7 moles de fluoruro de sodio; 0,1 a 0,2 moles de cloruro de sodio; 0,1 a 0,2 moles de nitratos de metal alcalino o de amonio.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan mezclas que contienen 1,0 a 1,3 moles de agua, permaneciendo sin tomar en consideración el agua de hidratación.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utilizan mezclas que, aparte del agua de hidratación, no contienen nada de agua.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan mezclas que no contienen ni agua libre ni agua de hidratación.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a las mezclas se añaden adicionalmente hasta 0,4 moles de SiO_2 en forma de cuarzo, como sustancia de partida.

20 6.- Procedimiento para la preparación de cuerpos colorantes ceramicos rosas.

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

25

31.5.72

- 24 -



406197



Esta Memoria consta de veinticinco hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 AGO. 1972

5

P.A.

Alberto de Eizoburu
For Podem

31.5.72
MCL

