

19



413928

P - 53.808

PL/FL  
2043 KF und 2044 KF

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER SCHEIDEANSTALT  
VORMALS ROESSLER

*F.e. 19-5-75*

entidad alemana

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C09C/1C03C</u>
---

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt  
(Main), República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PIGMENTOS  
COLORANTES"

(Clase Internacional C09c)

10.4.73

- 1 -

413928



1973

El invento concierne a pigmentos colorantes cerámicos. Los pigmentos colorantes cerámicos son empleados en gran extensión para teñir vidriados, por ejemplo para baldosas o azulejos de pared, baterías de  
5 cocina, etc.

Se conocen sólo pocos compuestos que al cocer el vidriado no disuelvan o reaccionen con la masa fundida vítrea, es decir que sean estables en el vidriado. Estos compuestos, incoloros en estado puro, tales como por ejemplo  $ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $CeO_2$ ,  $CePO_4$   
10 y  $CaSnSiO_5$  pueden ser coloreados por incorporación de iones de metales de transición en el retículo cristalino y ser utilizados como pigmentos colorantes cerámicos. Los cristalitos individuales de estos pigmentos están coloreados de modo homogéneo, incluso en márgenes microscópicos.  
15

Hasta ahora sólo se han obtenido colores agradables con iones de metales de transición del primer periodo grande y de metales de las tierras raras. En el caso del silicato de zirconio, especialmente estable en el vidriado, se conoce un  $ZrSiO_4$  azul con iones vanadio incorporados, un  $ZrSiO_4$  amarillo con iones praseodimio incorporados, un pigmento verde con iones cromo incorporados así como un pigmento rosa de zirconio y hierro.  
20  
25 Además se conocen pigmentos intensamente coloreados ta-

413928

19 AB



les como el Azul de Thenard ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), el Amarillo de titanio (cristales mixtos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{NiSbO}_4$ ), Amarillo de cadmio ( $\text{CdS}$ ) y Rojo de cadmio ( $\text{Cd(S,Se)}$ ), los cuales, sin embargo, se disuelven al cocer el vidriado.

5                    Se ha podido manifestar ahora que se pueden incorporar no sólo iones coloreados en el retículo cristalino de compuestos estables en el vidriado, sino que en condiciones apropiadas se pueden introducir cristallitos enteros de compuestos coloreados inorgánicos  
10 con un tamaño hasta de varias micras.

Es objeto del invento un pigmento colorante cerámico que está caracterizado porque en cristales transparentes de sustancias estables en el vidriado se incorporan como fase discreta compuestos coloreados  
15 inorgánicos anhidros. Las inclusiones no necesitan ser estables en el vidriado, y por lo tanto pueden ser por ejemplo Azul de Thenard Amarillo de titanio, Amarillo de cadmio o Rojo de cadmio. Son protegidos del ataque de la masa fundida de vidrio por los cristales que les  
20 rodean.

Como sustancias estables en el vidriado entran en consideración  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Zn, Mg, Co, Ni)  $(\text{Al, Cr, Fe})_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaSnSiO}_5$ . Se ha manifestado como especialmente ventajosa para la realización  
25 ción del invento la utilización de  $\text{ZrSiO}_4$  y  $\text{SnO}_2$  como

413928



crystal estable en el vidriado. Como compuestos coloreados se utilizan de modo preferente los calcogenuros.

Se obtienen tonos de color especialmente interesantes mediante incorporación como inclusiones de sulfuros, seleniuros y telururos de los elementos zinc, cadmio y mercurio o cristales mixtos entre éstos.

Además de ello, es posible utilizar un compuesto coloreado como cristal transparente estable en el vidriado. Este cristal estable en el vidriado es preferiblemente silicato de zirconio coloreado, tal como por ejemplo silicato de zirconio con adulteración de praseodimio ( $ZrSiO_4/Pr^{4+}$ ) y silicato de zirconio con adulteración de vanadio ( $ZrSiO_4/V^{4+}$ ).

Se obtienen pigmentos especialmente intensos cuando los sulfuros, seleniuros y telururos o sus cristales mixtos son formados sólo en la síntesis del compuesto estable en el vidriado, especialmente del silicato de zirconio. En tal caso se emplean como sustancias de partida de modo preferente zinc, cadmio, mercurio y azufre en forma de sus compuestos oxigenados. Como materia prima sulfurada es apropiado de modo especialmente bueno sulfito de sodio o tiosulfato de sodio.

Para la preparación de pigmentos colorantes de acuerdo con el invento se calienta por ejemplo a

413928

19



1200°C una mezcla de  $\text{SnO}_2$  muy finamente dividido,  
 $\text{CdO}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  con un halogenuro de litio en calidad de  
mineralizador. En este caso crecen los cristales de óxi-  
do de estaño y encierran dentro de ellos  $\text{CdS}$ , que se  
5 forma a partir de óxido de cadmio y sulfito de sodio  
a temperaturas elevadas. De este modo se obtienen in-  
clusiones amarillas de sulfuro de cadmio en crista-  
les incoloros de óxido de estaño, que protegen a las  
inclusiones amarillas sensibles a la oxidación del ata-  
10 que por el oxígeno durante la cocción del vidriado. De  
modo análogo se pueden incorporar inclusiones de  $\text{Cd(S,Se)}$   
en  $\text{Zn(Al,Cr)}_2\text{O}_4$ , si se forma lentamente sulfuro-seleniu-  
ro de cadmio en la síntesis de espinela a partir de óxi-  
do de zinc, óxido de aluminio y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Se obtiene enton-  
15 ces un Rosa de cromo intensificado, que visto en el mi-  
croscopio consta de cristálitos de  $\text{Zn(Al,Cr)}_2\text{O}_4$  rosas  
transparentes y de partículas de  $\text{Cd(S,Se)}$  de color rojo  
introducidas como inclusiones.

Un pigmento de inclusión en silicato de  
20 zirconio estable en el vidriado, de color amarillo, se  
obtiene por calentamiento de una mezcla de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$   
y del Amarillo de titanio no estable en el vidriado  
(cristales mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-NiSbO}_4$ ). Bajo el microscopio  
puede reconocerse que en los cristales incoloros de  
25 zirconio se han incorporado como inclusiones pequeñas

413928



partículas de amarillo de titanio. Si, por ejemplo, en lugar de Amarillo de titanio se utiliza Azul de Thenard finamente dividido, resulta un pigmento de inclusión de color azul claro.

5 Si se calcina por ejemplo una mezcla de óxido de zirconio, dióxido de silicio, óxido de cadmio, azufre y selenio en condiciones que permiten una formación de silicato de zirconio (esto puede ocurrir con adición de mineralizador a partir de 600°C, o sin mine-  
10 ralizadores por encima de 1.100°C) resultan silicato de zirconio y sulfuro-seleniuro de cadmio. Ambos compuestos pueden ser detectados tanto por rayos X como por microscopio, pero una gran parte de los cristallitos de sulfuro-seleniuro de cadmio están incorporados como inclusio-  
15 nes en el silicato de zirconio. El Cd(S,Se) no incorporado puede ser eliminado por ejemplo con HNO<sub>3</sub>. Queda como residuo un pigmento rojo estable en el vidriado, que es estable frente a ácidos concentrados y a la oxidación por el aire, incluso por encima de 1000°C y mismo por  
20 encima de 1.200°C.

Para la síntesis de silicato de zirconio pueden servir también compuestos que proporcionan óxido de zirconio y dióxido de silicio (por ejemplo Na<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>). Para la formación del sulfuro-seleniuro de cadmio pueden  
25 utilizarse compuestos que contienen cadmio, por ejemplo



413928

CdCO<sub>3</sub>, CdSO<sub>4</sub>, CdO, CdS, CdSe y compuestos que contienen azufre tales como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S o las correspondientes sales de selenio y sus cristales mixtos. El calcogenuro de cadmido resultante debe constituir de 1 a 70% del silicato de zirconio resultante. Por adición de agentes reductores (por ejemplo azúcares, almidones) se puede mejorar la actividad de los compuestos oxidicos de azufre y de selenio. El color de las inclusiones de Cd(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>) puede ser hecho variar, dependiendo de las proporciones de azufre y de selenio, desde amarillo (x = 1) pasando por naranja, rojo claro y rojo oscuro hasta negro (x = 0).

Modificaciones de color de las inclusiones pueden lograrse también por formación de cristales mixtos entre Cd(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>) y otros calcogenuros metálicos (Zn, Hg) (S, Se).

Así, resultan pigmentos de color amarillo claro, si en el silicato de zirconio, de acuerdo con el procedimiento arriba indicado, se incorporan como inclusiones cristales mixtos de CdS y ZnS con hasta 50% en moles de zinc y pigmentos colorantes de color naranja si se incorporan como inclusiones cristales mixtos de CdS y HgS.



413928

En lugar del silicato de zirconio incoloro pueden utilizarse también silicatos de zirconio coloreados. Si la síntesis conocida de amarillo de praseodimio se lleva a cabo en presencia de CdS, se obtiene un pigmento colorante amarillo intensificado mediante inclusiones de CdS. Asimismo es posible una inclusión de CdS en Azul de vanadio. Por inclusión de Azul de Thenard en Amarillo de praseodimio resultan pigmentos verdes.

10 EJEMPLO 1

31 g de  $ZrO_2$ , 15 g de  $SiO_2$ , 1,9 g de NaCl, 1,5 g de NaF, 9 g de Amarillo de titanio son mezclados por molienda durante 10 minutos en un molino de bolas y son calentados en un crisol a 850°C. Resulta un pigmento de silicato de zirconio de color amarillo claro con inclusiones de Amarillo de titanio.

EJEMPLO 2

Una mezcla íntima de 2381 g de  $ZrO_2$ , 1174 g de  $SiO_2$ , 950 g de  $CdCO_3$ , 129 g de Se, 188 g de S y 178 de LiF es amasada durante 15 minutos con 1300 ml de agua, es cargada en un crisol de tamaño apropiado y es calentada a 900°C. Después de la molienda de la mezcla de reacción y de la disolución del seleniuro-sulfuro de cadmio no incorporado como inclusión queda un pigmento



19 1973

413928

de color rojo claro, estable en el vidriado.

EJEMPLO 3

85 g de  $ZrO_2$ , 42 g de  $SiO_2$ , 34 g de  
5  $CdCO_3$ , 4,1 g de Se, 6,3 g de LiF y 53 g de  $Na_2SO_3$  son  
bien mezclados y amasados con 45 ml de agua. En un cri-  
sol se calcina a  $900^\circ C$  la mezcla amasada y se la trata  
tal como se describe en el Ejemplo 1. De este modo se  
obtiene un pigmento colorante estable en el vidriado,  
10 de color rojo brillante.

EJEMPLO 4

85 g de  $ZrO_2$ , 42 g de  $SiO_2$ , 27 g de  $CdCO_3$ ,  
6,3 g de azufre, 26 g de  $Na_2SO_3$ , 6,3 g de LiF, 3,2 g de  
15  $ZnO$  son amasados con 45 ml de agua y se calcina en un  
crisol a  $1000^\circ C$ . Se somete a tratamiento del modo que  
se describe en el Ejemplo 1. Se obtiene un pigmento co-  
lorante de color amarillo claro.

20 EJEMPLO 5

85 g de  $ZrO_2$ , 42 g de  $SiO_2$ , 30 g de  $CdCO_3$ ,  
3 g de Se, 26 g de  $Na_2SO_3$ , 6,3 g de LiF, 4,6 g de HgS  
y 3,6 g de almidón son bien mezclados a fondo y empasta-  
dos con 45 ml de agua. Después de la calcinación a  $900^\circ C$   
25 y de la disolución del sulfuro no incorporado como in-





413928

26 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_6$ , 6,3 g de LiF, 3,3 g de telurio y 3 g de azúcar son empastados con 40 ml de agua, secados y molidos de nuevo. Después de la calcinación a  $950^\circ\text{C}$  en un crisol, el producto de reacción es molido y es  
5 extraído por ebullición con  $\text{HNO}_3$ . Se obtiene de este modo un pigmento de color rosa.

EJEMPLO 9

84,6 g de  $\text{ZrO}_2$ , 41,7 g de  $\text{SiO}_2$ , 26,34  
10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 6,32 g de LiF, 3,61 g de azúcar y 43,69 g de PbO son empastados con 45 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y son calcinados a  $950^\circ\text{C}$  en un crisol. Después de la molienda y de la extracción por ebullición con  $\text{HNO}_3$  se obtiene un pigmento gris estable en el vidriado a base de silicato de  
15 zirconio con inclusiones de PbS.

EJEMPLO 10

126,3 g de  $\text{SnO}_2$ , 33,75 g de  $\text{CdCO}_3$ ,  
3,10 g de Se, 26,34 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 6,32 g de LiF y 3,6  
20 g de azúcar son amasados con 55 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y son calcinados en un crisol a  $1200^\circ\text{C}$  durante 90 minutos. De este modo se obtiene un pigmento de color rosa claro con inclusiones de Cd(S/Se) en los cristalitos de  $\text{SnO}_2$ .

25 EJEMPLO 11



413928

24,5 g de CdO, 19,1 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 6,3 g de LiF, 6,4 g de azúcar, 3,1 de Se, 10g de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> y 126 g de SnO<sub>2</sub> son empastados con 70 ml de H<sub>2</sub>O y son calcinados a 950°C durante 10 minutos en un crisol de chamote. Después de separar por lavado con HNO<sub>3</sub> el Cd (S/se) no incorporado como inclusiones se obtiene un pigmento rojo, estable en el vidriado.

EJEMPLO 12

172 g de Al(OH)<sub>3</sub>, 11,2 g de CdO, 1,75 g de Se, 8,2 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 3,3 g de azúcar, 12,3 g de Na<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub> y 12,3 g de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> son empastados con 220 ml de H<sub>2</sub>O y calcinados a 1100°C durante 90 minutos. De este modo se forma un pigmento de color rosa que, observado bajo el microscopio, consiste en partículas de Cd(S/Se), que están incorporadas como inclusiones en cristales de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Austria el 5 de Mayo de 1972 bajo los números A 3969/72, V/80f y A 3970/72, V/80f, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

413928<sup>29</sup> ENE. 1974



REIVINDICACIONES

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la producción de  
pigmentos colorantes cerámicos al menos de dos fases, ca-  
racterizado porque en una reacción de cuerpos sólidos se  
producen, entre 600 y 1200°C, cristales transparentes de  
sustancias estables en el vidriado que durante el creci-  
miento de los cristales incorporan como fase discreta  
compuestos coloreados inorgánicos anhidros.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque como cristales transparentes  
estables en el vidriado se utilizan  $ZrSiO_4$  o  $SnO_2$ .

20 3ª.- Procedimiento según las reivindica-  
ciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como compuestos co-  
loreados se utilizan calcogenuros.

25 4ª.- Procedimiento según las reivindica-  
ciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como compuestos  
cromógenos se utilizan sulfuros, seleniuros y telurur-  
ros de zinc, cadmio y mercurio o cristales mixtos entre  
éstos.

28 FEB 1974



413928

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque en cristales transparentes de silicato de zirconio son incorporados como fase separada sulfuros, seleniuros y telururos de zinc, cadmio, mercurio o cristales mixtos entre éstos.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como cristales transparentes estables en el vidriado se utilizan cristales coloreados.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> y 6<sup>a</sup>, caracterizado porque como cristal estable en el vidriado se utiliza silicato de zirconio coloreado.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> y 6<sup>a</sup>, caracterizado porque en silicato de zirconio con adulteración de praseodimio son incorporados pigmentos coloreados.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> y 6<sup>a</sup>, caracterizado porque en silicato de zirconio con adulteración de vanadio son incorporados pigmentos coloreados.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento para la producción de pigmentos colorantes según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizado porque los compuestos coloreados anhidros inorgánicos son formados en la síntesis de las sustancias

*R*

21.1.74

28



413928

estables en el vidriado.

11ª.- Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes cerámicos según las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque los sulfuros, seleniuros y telururos o los cristales mixtos entre 5 éstos son formados durante la síntesis de silicato de zirconio.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque se emplean Zn, Hg y S 10 en forma de compuestos oxigenados.

13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 11ª y 12ª, caracterizado porque el azufre se emplea en forma de sulfito de sodio o tiosulfato de sodio. 15

14ª.- Procedimiento para la producción de pigmentos colorantes.

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

21.1.74

413928

29 ENE



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

Madrid, 29 ENE. 1974

P. A.

*Arce*

21.1.74

BPD/.

*Arce*