



P.- 56.746

PL/EI

3147 KF

F.c 28-11-75

Int. Cl. C09c, C03c, C04B

423463

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS
ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main)
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PIGMENTOS
CERAMICOS"

(Clase Internacional C03c C09c)

11-2-74

-1-

423463



5 El invento concierne a pigmentos cerámicos, tal como se utilizan para teñir en masa vidriados, especialmente para baldosas, y en unión con vitrificados para decorar vidrio y superficies vidriadas. Estos pigmentos constan de sustancias estables frente al vidriado, en la cual están incorporadas partículas metálicas coloidales coloreadas, en forma de fases discretas.

10 Un pigmento que debe ser utilizado para teñir superficialmente vidriados tiene que soportar sin modificaciones químicas ni físicas esenciales las condiciones de la cocción del vidriado. Entre otros, son apropiados para ello preparados de metales nobles, producidos por precipitación de oro, plata o platino finamente dividido sobre Al_2O_3 , SnO_2 o SiO_2 . Aquí hay que citar sobre todo la púrpura dorada de Cassius, un compuesto por adición de oro coloidal sobre SnO_2 , que en el caso de utilizarse por debajo del punto de fusión del oro ($1063^{\circ}C$) es capaz de formar vitrificados de color rojo vinoso. La razón del color de la púrpura es el metal noble especialmente dividido finamente.

15

20 La coagulación de las partículas metálicas como consecuencia de una temperatura demasiado elevada, de la que se debe hablar ya a partir de $900^{\circ}C$ en el caso de colores púrpura dorado, hace empalidecer fuertemente al color.

25 Se conocen además los llamados "pigmentos de retículo huesped" tal como se conocen por ejemplo de los sis-

423463



temas $ZrSiO_4/VO_2$ o SnO_2/VO_2 o Al_2O_3/Cr_2O_3 . En este caso en el retículo huesped de un compuesto incoloro en estado puro, tal como por ejemplo $ZrSiO_4$ o SnO_2 , se incorporan iones cromógenos, tales como por ejemplo V^{4+} en reparto estadístico. Estos provocan una coloración homogénea de la superficie de las partículas de pigmento.

Además de ello, en la solicitud de patente alemana P. 23 12 535.1 se han descrito los llamados pigmentos de inclusión, que constan de cristalitos incoloros, por ejemplo de $ZrSiO_4$ o SnO_2 , en los cuales están incorporadas como partículas discretas las partículas de pigmento hasta un tamaño de algunas μm (por ejemplo $Cd(S,Se)$). Tal partícula de pigmento no está coloreada homogéneamente, sino que puede ser reconocida bajo el microscopio como envolvente incolora con inclusiones coloreadas.

Se ha mostrado ahora que compuestos estables frente al vidriado, tales como por ejemplo $ZrSiO_4$, SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $ZnAl_2O_4$, CeO_2 y $CePO_4$ también pueden ser teñidos superficialmente con oro coloidal, con plata coloidal, con metales coloidales del grupo del platino o con aleaciones coloidales entre estos elementos, que a diferencia de los compuestos por adición conocidos ni siquiera por encima del punto de fusión del metal coloidal empleado pierden su color.

Estos pigmentos cerámicos de acuerdo con el inven-

423463



to constan de compuestos estables frente al vidriado, en los cuales están incorporadas como fases discretas las partículas metálicas coloidales, especialmente partículas de metales nobles coloidales. Estas partículas metálicas coloidales tienen aproximadamente un tamaño de 0,005 hasta 0,1 μm y están repartidas de manera uniforme en el soporte cromóforo estable frente al vidriado, que posee un diámetro de aproximadamente 1-10 μm . Las partículas coloidales que se presentan en la etapa de oxidación cero, tienen prácticamente de modo homogéneo a los compuestos estables frente al vidriado, en sí incoloros. En microscopio no se puede reconocer ningún tipo de heterogeneidades.

La diferencia entre los pigmentos de acuerdo con el invento y los colores púrpura hasta ahora utilizados se hace manifiesta en el comportamiento frente al agua regia. Con las púrpuras doradas hasta ahora conocidas, en el caso de tratamiento con HCl-HNO_3 se disuelve el metal noble coloidal fijado por absorción y desaparece el color. Los pigmentos de acuerdo con el invento no reaccionan con agua regia, dado que las partículas coloreadas metálicas están insertadas dentro de una envolvente protectora resistente a los ácidos. No pierden el color ni siquiera cuando el pigmento es calentado por encima del punto de fusión del coloide metálico, dado que las partículas coloidales están rodeadas individualmente por el compuesto estable frente

423463

21 F



al vidriado y por lo tanto no pueden coagularse.

Como compuestos estables frente al vidriado entran en consideración por ejemplo ZrO_2 , $ZrSiO_4$, SnO_2 , $CaSnSiO_5$, CeO_2 , $CePO_4$, Al_2O_3 y espinelas. Se han acreditado en especial $ZrSiO_4$ y SnO_2 .

5

Los compuestos incoloros estables frente al vidriado son teñidos de violeta azul mediante oro coloidal y de gris mediante cobre, plata y platino. coloidales. Incluso contenidos de metal de sólo 0,01 % en el compuesto estable frente al vidriado proporcionan todavía pigmentos coloreados. El silicato de zirconio con un contenido de oro de aproximadamente 5% está coloreado de violeta negro. Preferiblemente el contenido de metal se encuentra entre 0,1 y 3%.

10

15

Adiciones de 1 a 10% de Hg, Cd, Ni, Sn y Pb, referido a la porción de metal noble, proporcionan en unión con oro pigmentos coloidales grises muy estables frente a la temperatura. Adiciones de Ag y Zn al oro producen un desplazamiento del tono de color hacia violeta rojo.

20

Se obtienen pigmentos coloreados de manera especialmente intensa si las inclusiones metálicas coloidales se forman durante la síntesis térmica de los compuestos estables frente al vidriado a partir de los componentes, o durante el crecimiento cristalino de éstos por descomposición pirolítica a partir de preparados metálicos orgánicos,

25

423463



por ejemplo preparados de oro brillante. De esta manera se obtienen las partículas metálicas fijadas al colorante en forma especialmente dividida finamente.

5 Los siguientes Ejemplos deben explicar con mayor detalle los pigmentos de acuerdo con el invento y el procedimiento según el invento.

10 1^a.- 89 g de ZrO_2 ; 49 g de SiO_2 ; 7 g de LiF y 4 g de resinato de oro (contenido de oro 60%; componente orgánico: terpeno sulfurado) son empastados con 50 ml de agua y calcinados a $850^{\circ}C$. Se forma un pigmento violeta azul, que no pierde su color en el caso de tratamiento con agua regia.

15 2^a.- 89 g de ZrO_2 , 49 g de SiO_2 , 7 g de LiF , 4 g de resinato de oro, 1,5 g de resinato de plata (contenido de Ag 20%) y 20 g de colofonia son empastados con 50 ml de agua y calcinados a $850^{\circ}C$. De este modo se forma un pigmento violeta gris estable frente al vidriado, que al efectuar la cocción del vidriado no pierde su color ni siquiera por encima de $1.100^{\circ}C$.

20 3^a.- 89 g de ZrO_2 , 49 g de SiO_2 , 7 g de LiF y 0,6 g de resinato de oro, que está en la concentración indicada en el Ejemplo 1, así como 0,2 g de resinato de plata, 8 g de $ZnCO_3$ y 22 g de colofonia fueron mezclados y calcinados como arriba se ha descrito. El pigmento obtenido
25 es violeta rojo y no pierde su color ni en agua regia ni

423463

21



durante la cocción del vidriado.

4^a.- 89 g de ZrO_2 , 49 g de SiO_2 , 7 g de LiF, 4 g de resinato de paladio (40% de Pd) y 20 g de colofonia fueron empastados con agua y calcinados a $900^{\circ}C$. Se forma un pigmento gris estable frente al vidriado con las propiedades arriba descritas.

5^a.- 89 g de ZrO_2 , 49 g de SiO_2 , 7 g de LiF y 1 g de AuCN son mezclados en húmedo y calcinados a $1.000^{\circ}C$. De este modo se obtiene un pigmento violeta gris, que como consecuencia de su gran estabilidad frente a la temperatura es excelentemente apropiado para teñir en masa vidriados cerámicos.

6^a.- 89 g de ZrO_2 , 49 g de SiO_2 , 7 g de LiF y 5 g de $AgNO_3$ son empastados con 50 ml de agua. Al calcinar a $900^{\circ}C$ resulta un pigmento gris, que no pierde su color en el caso de tratamiento con HNO_3 .

7^a.- 140 g de SnO_2 , 2 g de resinato de oro, 7 g de LiF, 14 g de $Na_2B_4O_7$ y 20 g de colofonia son mezclados tal como precedentemente se describe. La calcinación a $1100^{\circ}C$ proporciona un pigmento violeta estable frente al vidriado.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 11 de Mayo de 1973, con el nº P 23 23 770.9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

423463

15 NOV



- 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 cerámicos, especialmente para teñir en masa vidriados y vitrificados, caracterizado porque durante la síntesis térmica de compuestos estables al vidriado a partir de los componentes o durante el crecimiento cristalino de éstos se incorporan, a temperaturas elevadas, en dichos compuestos partículas metálicas coloidales discretas repartidas de manera homogénea mediante la descomposición pirolítica de preparados metálicos orgánicos o inorgánicos.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de compuestos estables frente al vidriado se utilizan silicato de zirconio u óxido de estaño.

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque para la pro-

423463



ducción de las partículas metálicas coloidales se utilizan compuestos orgánicos de plata, oro, metales del grupo del platino o mezclas de los mismos.

5 4^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PIGMENTOS CERAMICOS.

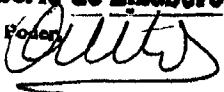
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

15 NOV. 1974

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Forder 

11-11-74
VGD.

