

444.205

NO ENE. 1976

P-.62.085

PAT/EL 5129 KF

"BRENNSTABILE

GLASURMISCHUNGEN"

Int. Cl.º C03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

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

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt/Main,  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS PA  
RA VIDRIADO PARA PRODUCTOS CERAMICOS, DESDE AMA  
RILLAS A ROJAS, ESTABLES FRENTE A LA CALCINACION"

3.1.76

- 1 -

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de mezclas para vidriado desde amarillas hasta rojas, estables frente a la calcinación, con utilización de sulfuro de cadmio y/o sulfoseleniuro de cadmio como vehículos de color o cromóforos que son estabilizados por la adición de compuestos estables frente al vidriado.

Desde hace mucho tiempo se conocen mezclas para vidriado desde amarillas hasta rojas que contienen sulfuro de cadmio y/o sulfoseleniuros de cadmio, las cuales, aplicadas por calcinación sobre cuerpos cerámicos o vidrio, proporcionan vidriados desde amarillos hasta rojos. No obstante, dado que los pigmentos de sulfuro de cadmio y sulfoseleniuro de cadmio se calcinan a temperaturas superiores a aproximadamente 450°C y se descomponen a temperaturas superiores a 850°C, es necesario utilizar formulaciones para vidriado de bajo punto de fusión y fritas como componentes de mezcla. Por lo tanto, en el pasado no han faltado intentos de desarrollar mezclas para vidriado que contengan sulfuro de cadmio y/o seleniuros de cadmio más estables frente a la calcinación.

En la DT-AS 2.023.710 se describe por ejemplo un vidriado rojo, que se forma sólo durante la calcinación de vidriado, es decir a la denominada tem-

peratura de maduración, a partir de una frita que contiene azufre y selenio y una sustancia que proporciona iones cadmio.

5                   Acerca de vidriados rojos de selenio que contienen óxido de zinc, de color estable, trata la DT-AS 1.289.260. En este caso encuentra utilización un cuerpo colorante que contiene cadmio, azufre y selenio que está presente en el vidriado hasta en 25%, pero no debiendo exceder de 0,6% el contenido de selenio.

10                   Es común para todos los vidriados rojos de selenio y amarillos de selenio conocidos el hecho de que precisan formulaciones para vidriado especiales, lo cual disminuye claramente sus propiedades técnicas de utilización con respecto a otros vidriados. Junto  
15                   con un coeficiente de dilatación térmica, la mayor parte de las veces desfavorablemente elevado, de estos aditivos de vidriado (fritas) necesarios, perturba también con frecuencia la resistencia frente a sollicitaciones mecánicas y químicas, que es menor en comparación con  
20                   la de otros vidriados.

                  Fue por lo tanto misión del presente invento encontrar un procedimiento para la preparación de mezclas para vidriado desde amarillas hasta rojas, estables frente a la calcinación, que contengan sulfuros de cadmio y/o sulfoseleniuros de cadmio como cromó  
25

foros, cuyos coeficientes de dilatación térmica se encuentren dentro del margen de los de vidriados transparentes incoloros usuales, preferiblemente por debajo de  $60 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , y cuyas propiedades mecánicas así como la resistencia química seantambién comparables con los valores que pueden lograrse para vidriados transparentes incoloros.

Esta misión fue resuelta de acuerdo con el invento preparando mezclas para vidriado que consisten en 60 a 98 partes en peso de una frita de base, 2 a 40 partes en peso de una frita de color y las cantidades usuales de agente de normalización, constituyendo la frita de base una frita para vidriado en sí conocida, que dentro de un amplio margen es de un tipo cualquiera, y consistiendo la frita de color en compuestos que contienen cadmio, azufre y/o selenio y en un denominado vidrio de base, que se compone de una o varias fritas de vidriado en sí conocidas, caracterizado porque a esta frita de color se añaden uno o varios compuestos estables frente al vidriado en cantidades de 25 a 95% en peso, se calcina a temperaturas por encima de  $850^\circ\text{C}$  y a continuación se mezcla la frita de color con la frita de base y el agente de normalización. Mediante la utilización de fritas de vidriado transparentes en sí conocidas como frita de base y componente principal

de los vidriados de color que pueden prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con el invento, resulta una amplia universalidad de las posibilidades de utilización, ya que las propiedades de los vidriados de color se corresponden ampliamente con las de la frita empleada. Así, en el caso de un problema de vidriado especial, en el cual se requieran determinadas propiedades, se puede formular un vidriado de color del tipo deseado de un modo sencillo mediante utilización de una frita transparente apropiada que tenga las propiedades requeridas.

La utilización de fritas de vidriado transparentes en sí conocidas con cualesquiera coeficientes de dilatación térmica como frita de base y también como vidrio de base, es hecha posible debido a que el cromóforo es estabilizado por la adición de compuestos estables frente al vidriado y por calcinación a temperaturas por encima de 850°C y ya no puede ser atacado, o sólo lo puede ser en extensión muy pequeña, por dicho vidriado. Como compuestos estables frente al vidriado se entienden sustancias inorgánicas, que prácticamente no se disuelven en el vidriado o sólo lo hacen con mucha dificultad en las condiciones de reacción de la formación de dicho vidriado. Las mezclas para vidriado se componen en lo esencial de dos componentes,

a saber de la denominada frita de base y de una frita de color. A ello se agregan los agentes de normalización usuales tales como caolín, bentonita o arcilla.

5 La parte designada como frita de base constituye una frita en sí conocida que es en sentido amplio una cualquiera, preferiblemente una frita transparente. No pueden utilizarse tipos de vidrio muy agresivos, con elevado contenido de plomo o de metales alcalinos. No obstante, pueden pasar a utilizarse también

10 combinaciones de fritas, formulaciones brutas de vidriado, es decir formulaciones brutas de frita no fritadas usuales, o también combinaciones de fritas con una de tales formulaciones brutas. La composición de esta frita de base determina, como componente predominante del

15 vidriado, esencialmente las propiedades físicas del producto terminado. Mediante una elección apropiada pueden ser determinadas las cualidades del producto, de manera que de este modo se pueda encontrar una acomodación apropiada a problemas especiales de utilización.

20 Es esencial para el invento la composición del componente de mezcla designado como frita de color. Esta está caracterizada porque consiste en compuestos que contienen los elementos cadmio, azufre y selenio, tales como, por ejemplo, óxido de cadmio, carbonato de cadmio, sulfito de cadmio, sulfato de sodio,

25

azufre elemental o selenio elemental, un denominado  
vidrio de base, así como un componente estable fren-  
te al vidriado, y es fritada a temperaturas por encima  
de 850°C. Como compuestos estables frente al vidriado  
5 se han acreditado en especial óxido de zirconio, silici-  
cato de zirconio, óxido de estaño, óxido de cerio,  
óxido de aluminio y óxido de titanio. En este caso el  
componente estable frente al vidriado puede ser forma-  
do "in situ" sólo al efectuar la operación de fritado,  
10 tal como por ejemplo silicato de zirconio puede ser  
formado a partir de óxido de zirconio y ácido silíci-  
co, preferiblemente utilizando un agente mineralizador,  
tal como por ejemplo fluoruro de calcio, cloruro de  
litio o cloruro de sodio. Es especialmente ventajosa  
15 la utilización de fluoruro de litio como agente mine-  
ralizador.

El componente designado como vidrio de  
base puede consistir, igual que la frita de base, en  
una frita en sí conocida, que de modo amplio puede ser  
20 una cualquiera, a base de combinaciones de fritas, for-  
mulaciones brutas para vidriado, o combinaciones de fri-  
tas y formulaciones brutas para vidriado. Las propor-  
ciones cuantitativas de los componentes de frita de co-  
lor se encuentran en el margen de 5 a 50% en peso de  
25 componentes que contienen cadmio, azufre y/o selenio,

5 a 70% en peso de vidrio de base y 25 a 95% en peso de componentes estables frente al vidriado.

5 La adición del compuesto estable frente al vidriado es esencial para una estabilización del cromóforo que contiene sulfuro de cadmio y/o sulfoseleniuro de cadmio, que se forma al fritar, de manera que éste puede soportar por un lado las altas temperaturas de fritado y por otro lado tenga la deseada estabilidad frente al vidriado, que hace posible el empleo de fritas de base que de modo amplio pueden ser cualesquiera, las cuales pueden ser incluso relativamente agresivas.

10 Se obtienen intensidades de color especialmente elevadas y superficies lisas de vidriado mediante la adición, en cada caso, hasta de 40% de un sulfato de metal alcalino-térreo, tal como sulfato de bario o sulfato de calcio, y/o de un compuesto de antimonio pentavalente, tal como antimoniato de sodio y pentóxido de antimonio, a la frita de vidrio.

20 Ejemplo 1.- Un vidriado rojo del tipo reivindicado se compone de:

Frita de color	- 10 partes en peso
Frita de base	- 90 partes en peso
Caolín	- 8 partes en peso

25 La frita de color es preparada del si-

guiente modo:

8,8 partes en peso de óxido de cadmio,  
0,8 partes en peso de selenio y 7,3 partes en peso  
de sulfito de sodio en calidad de compuestos que con-  
5 tienen cadmio, azufre y selenio, 3,3 partes en peso  
de azúcar en calidad de agente reductor para la forma-  
ción del cromóforo a partir de los compuestos mencio-  
nados, 29,5 partes en peso de óxido de zirconio, 14,6  
partes en peso de ácido silícico y 2,1 partes en peso  
10 de fluoruro de litio, sirviendo el fluoruro de litio en  
calidad de agente mineralizador para la formación "in  
situ" del silicato de zirconio estable frente al vidria-  
do a partir del óxido de zirconio empleado y el ácido  
silícico, así como 33,6 partes en peso de una frita  
15 transparente con la fórmula de Seger  $0,75 \text{CaO}/0,25 \text{K}_2\text{O}/$   
 $0,5 \text{Al}_2\text{O}_3/4 \text{SiO}_2/1 \text{B}_2\text{O}_3$  como vidrio de base, son mezcla-  
das previamente en estado seco, amasadas en húmedo, se-  
cadas y calcinadas a 1100°C.

10 partes en peso de esta frita de color  
20 así obtenida son transformadas de manera conocida junto  
con 90 partes en peso de una frita transparente que de  
modo amplio puede ser una cualquiera, en calidad de frita  
de base, y 8 partes en peso de caolín, para formar  
una mezcla para vidriado. Como frita de base pasa a em-  
25 plearse también la frita transparente arriba empleada

como vidrio de base. Si la mezcla se incorpora sobre un crisol cerámico y se calcina por ejemplo a 950°C, se obtiene un vidriado de color rojo, intenso

Ejemplo 2.

5	Frita de color número I	21,6 partes en peso
	Frita de base número I	78,4 partes en peso
	Caolín	8 partes en peso

La frita de color I se obtiene por calcinación de la siguiente mezcla a 1.120°C:

10	Oxido de cadmio	9,9 partes en peso
	Sulfito de sodio	7,7 partes en peso
	Selenio	1,3 partes en peso
	Azúcar	3,0 partes en peso
	Oxido de estaño	51,2 partes en peso
15	Vidrio de base I	26,8 partes en peso

El vidrio de base I empleado en la frita de color I se compone a su vez de 74,6 partes en peso de una frita transparente con la fórmula de Seger  $0,85 \text{ Na}_2\text{O}/0,1 \text{ MgO}/0,05 \text{ CaO}/0,9 \text{ Al}_2\text{O}_3/12,7 \text{ SiO}_2/3,6 \text{ B}_2\text{O}_3$ , 16,0 partes en peso de ácido bórico y 9,4 partes en peso de fluoruro de litio.

Como frita de base I pasa a utilizarse una frita transparente con la fórmula de Seger  $0,8 \text{ PbO}/0,2 \text{ CaO}/0,15 \text{ Al}_2\text{O}_3/1,9 \text{ SiO}_2/0,2 \text{ B}_2\text{O}_3$ .

25 A una temperatura de calcinación de 1060°C

se obtiene un vidriado rojo intenso.

Ejemplo 3

	Frita de color número II	25 partes en peso
	Frita de base número II	75 partes en peso
5	Caolín	8 partes en peso

La frita de color II se obtiene por calcinación durante tres horas de la siguiente mezcla a 1.240°C.

	Oxido de cadmio	11,5 partes en peso
10	Sulfito de sodio	3,2 partes en peso
	Azúcar	5,1 partes en peso
	Oxido de zirconio	38,6 partes en peso
	Acido silícico	19,1 partes en peso
	Fluoruro de litio	2,8 partes en peso
15	Vidrio de base II	9,8 partes en peso
	Sulfato de bario	9,8 partes en peso

El vidrio de base II empleado en la frita de color II consta de una frita transparente con la fórmula de Seger  $1,0 \text{ Na}_2\text{O}/3 \text{ SiO}_2/2 \text{ B}_2\text{O}_3$ .

20 Como frita de base II pasa a utilizarse una frita transparente con la fórmula de Seger  $0,6 \text{ PbO}/0,4 \text{ CaO}/0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3/2,0 \text{ SiO}_2/0,1 \text{ B}_2\text{O}_3$ .

A una temperatura de calcinación de 1050°C se obtiene un vidriado amarillo intenso.

25

3.1.76

Ejemplo 4.-

Frita de color número III	13 partes en peso
Frita de base número III	87 partes en peso
Caolín	10 partes en peso

5 La frita de color III se obtiene por calcinación de la siguiente mezcla a 1.160°C.

Oxido de cadmio	9,9 partes en peso
Selenio	1,2 partes en peso
Sulfato de calcio	13,2 partes en peso
10 Azúcar	8,3 partes en peso
Oxido de zirconio	33,3 partes en peso
Acido silícico	16,4 partes en peso
Fluoruro de litio	2,7 partes en peso
Vidrio de base III	7,1 partes en peso
15 Antimoniato de sodio	1,0 partes en peso
Sulfato de bario	7,0 partes en peso

El vidrio de base III empleado en la frita de color III se compone de:

Tetraborato de sodio	52,1 partes en peso
20 Acido silícico	47,9 partes en peso

Como frita de base III para a utilizar-se una frita transparente con la fórmula de Seger 0,8 PbO/0,2 CaO/0,15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/1,9 SiO<sub>2</sub>/0,2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

25 A una temperatura de calcinación de 1020°C se obtiene un vidriado de color naranja.

Ejemplo 5.

Frita de color número IV	32 partes en peso
Frita de base número IV	68 partes en peso
Caolín	6 partes en peso

5 La frita de color IV se obtiene por calcinación de la siguiente mezcla a 1050°C:

Oxido de cadmio	10,8 partes en peso
Sulfito de sodio	8,4 partes en peso
Selenio	1,4 partes en peso
10 Azúcar	3,3 partes en peso
Oxido de estaño	55,6 partes en peso
Vidrio de base IV	15,9 partes en peso
Antimoniato de sodio	4,8 partes en peso

15 El vidrio de base IV empleado en la frita de color IV se compone de:

Acido silícico	25,8 partes en peso
Tetraborato de sodio	28,9 partes en peso
Acido bórico	27,7 partes en peso
Fluoruro de litio	17,6 partes en peso

20 Como frita de base número IV pasó a utilizarse una frita transparente con la composición  $0,3 \text{ ZnO}/0,25 \text{ CaO}/0,25 \text{ Na}_2\text{O}/0,15 \text{ K}_2\text{O}/0,05 \text{ PbO}/0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3/3,0 \text{ SiO}_2/0,5 \text{ B}_2\text{O}_3$ .

25 A una temperatura de calcinación de 1100°C se obtiene un vidriado de color rojo intenso.

Ejemplo 6

Frita de vidrio número V	22 partes en peso
Frita de base número V	78 partes en peso
Caolín	12 partes en peso

5 La frita de color V se obtiene por calcinación de la siguiente mezcla a 1050°C.

Oxido de cadmio	5,5 partes en peso
Selenio	0,3 partes en peso
Azufre	2,7 partes en peso
10 Oxido de aluminio hidratado	82,7 partes en peso
Vidrio de base V	7,9 partes en peso
Sulfato de bario	0,5 partes en peso
Antimoniato de sodio	0,5 partes en peso

15 El vidrio de base V empleado en la frita de color V se compone en este caso de 31,6 partes en peso de una frita con la fórmula de Seger 0,6 PbO/0,4 CaO/0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2,0 SiO<sub>2</sub>/1,0 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 68,4 partes en peso de fluoruro de plomo.

20 Como frita de base número V pasó a utilizarse una frita transparente con la composición 0,75 CaO/0,25 K<sub>2</sub>O/0,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4,0 SiO<sub>2</sub>/1,0 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A una temperatura de calcinación de 1050°C se obtiene un vidriado de color naranja.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 19 de

Marzo de 1975, bajo el N<sup>o</sup> P 25 11 934.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

#### REIVINDICACIONES

10

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:

15

20

25

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de mezclas para vidriado para productos cerámicos, des de amarillas a rojas, estables frente a la calcinación, que contienen sulfuros de cadmio y/o sulfoseleniuros de cadmio como cromóforos, que constan en 60 a 98 partes en peso de una frita de base, 2 a 40 partes en peso de una frita de color y las cantidades usuales de agentes de normalización, constituyendo la frita de base una

3.1.76

frita de vidriado en sí conocida, que puede ser de modo amplio una cualquiera, y consistiendo la frita de color en compuestos que contienen cadmio, azufre y selenio y un denominado vidrio de base, que se compone de una o varias fritas de vidriado en sí conocidas, caracterizado porque a esta frita de color se añaden uno o varios compuestos estables frente al vidriado en cantidades de 25 a 95% en peso, se calcina a temperaturas por encima de 350°C y a continuación la frita de color se mezcla con la frita de base y el agente de normalización.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el compuesto estable frente al vidriado consiste en óxido de zirconio, silicato de zirconio, óxido de estaño, óxido de cerio, óxido de aluminio u óxido de titanio.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado porque el compuesto estable frente al vidriado, silicato de zirconio, es formado "in situ" a partir de los componentes durante la preparación de la frita de color.

4a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1a a 3a, caracterizado porque la calcinación de la frita de color se efectúa en presencia de un agente mineralizador.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque en calidad de agente mineralizador se emplea fluoruro de litio.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque para la preparación de la frita de color pasan a utilizarse adicionalmente un sulfato de metal alcalino-térreo y/o un compuesto de antimonio pentavalente.

10 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque la frita de base y el vidrio de base se escogen de manera tal que su combinación proporcione un vidriado con un coeficiente de dilatación térmica inferior a  $60 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ .

15 8<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS PARA VIDRIADO PARA PRODUCTOS CERAMICOS, DESDE AMARILLAS A ROJAS, ESTABLES FRENTE A LA CALCINACION.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se ha especificado,

20

25

3.1.76

Esta Memoria consta de dieciocho ho-  
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 ENE. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder.



5

10

15

20

25

3.1.76

JMM/.