



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 186 499**  
(21) Número de solicitud: 200002703  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C09K 11/80  
C09K 11/64

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **10.11.2000**

(71) Solicitante/s: **COLORROBBIA ESPAÑA, S.A.**  
**Ctra. Comarcal 814 Km. 16.3**  
**Villafamés, 12192 Castellón, ES**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2003**

(72) Inventor/es: **Carda Castello, Juan;**  
**Vallet Regi, María;**  
**Jovani Boix, Miguel y**  
**Sereni, Sergio**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**01.05.2003**

(74) Agente: **Fernández Prieto, Angel**

(54) Título: **Pigmento fosforescente, procedimiento para su obtención y sus aplicaciones.**

(57) Resumen:

Pigmento fosforescente, procedimiento para su obtención y sus aplicaciones. El pigmento fosforescente comprende una fase cristalina definida por la fórmula (I) en la que M es un metal divalente seleccionado entre Ca, Mg, Sr y Ba; R es un elemento seleccionado entre Dy, Gd, Nd, Er y Ce; x representa un valor comprendido entre 0,05 y 0,8; y representa un valor comprendido entre 0,001 y 0,3; y z representa un valor comprendido entre 0 y 0,3, opcionalmente junto con una fase vítrea y/o restos de compuestos mineralizadores añadidos a la mezcla de materias primas necesarias para la síntesis de dicha fase cristalina. El procedimiento comprende aplicar un tratamiento térmico a la mezcla de materias primas en presencia de un componente orgánico que se quema completamente durante dicho tratamiento térmico. De aplicación en el recubrimiento y decoración de superficies, por ejemplo, cerámicas.



ES 2 186 499 A1

## DESCRIPCION

Pigmento fosforecente, procedimiento para su obtención y sus aplicaciones.

### Campo de la invención

La invención se refiere a un pigmento fosforecente, a un procedimiento para su obtención viable a escala industrial, y a sus aplicaciones.

### Antecedentes de la invención

Desde hace mucho tiempo existe un gran interés en el estudio y desarrollo de materiales fosforecentes de larga duración. Este interés se basa en aplicaciones estéticas (relojes, pinturas, etc.) y en aplicaciones prácticas (señalizaciones de seguridad tipo bocas de metro, túneles, etc.).

En una primera etapa (principios de siglo) se desarrollaron los denominados fósforos convencionales, entre los que destaca el ZnS dopado con Cu y Co, que proporcionan una fosforescencia verde muy intensa y duradera. Sin embargo, para obtener estas propiedades es necesaria la incorporación de sustancias radioactivas como el tritio (H-3) o el Prometio (Pm-147) lo que conlleva problemas de seguridad y medioambientales.

Estos inconvenientes impulsaron la búsqueda de nuevos materiales como alternativa a los fósforos convencionales. Dentro de los distintos sistemas estudiados aparecieron como candidatos idóneos los aluminatos de metales alcalinotérreos dopados con tierras raras. Este tipo de materiales presentaba además una buena estabilidad química frente a los fósforos basados en ZnS, los cuales podían sufrir una degradación por la acción de la luz, especialmente cuando eran utilizados en exteriores.

A lo largo de los años 60-70, se desarrollaron aluminatos de metales divalentes (Mg, Ca, Sr, Ba) dopados con europio (Eu) dentro de los cuales y, tras estudiar el efecto del metal divalente, el elaborado con Sr era el que presentaba mejores propiedades fosforecentes, proporcionando una emisión verde intensa caracterizada por un rápido debilitamiento inicial seguido de una emisión de larga duración a muy baja intensidad.

Posteriormente al desarrollo de estos fósforos fosforecentes, se consideró la incorporación de un segundo dopante con el fin de mejorar la intensidad y duración de la fosforescencia. De este modo, se estudiaron como codopantes distintos elementos (Dy, Nd, Er, Gd, Ce, etc.).

A partir de los resultados obtenidos se concluyó que la introducción de un segundo dopante aumentaba considerablemente la intensidad y duración de la fosforescencia, siendo el Dy el que mejores resultados proporcionaba.

Estos fósforos fosforecentes son ampliamente utilizados en materiales tipo pinturas y plásticos pero presentan como inconveniente un rápido deterioro debido a su limpieza o al tránsito sobre ellos, especialmente aquéllos que han sido colocados en suelos. Por el contrario, los materiales cerámicos presentan una serie de características tales como su alta resistencia mecánica y, química y su fácil limpieza, que los hacen idóneos para este tipo de aplicaciones.

Aunque los fósforos fosforecentes mencionados, tanto los basados en ZnS o en aluminatos de metales alcalinotérreos, se utilizan en la industria

cerámica, su uso está sujeto a importantes limitaciones tanto por su procedimiento de síntesis como en su uso.

En la fabricación de baldosas cerámicas, la fijación de las distintas aplicaciones de los pigmentos se realiza mediante un proceso de cocción en el que se alcanzan unas temperaturas máximas comprendidas entre 900°C y, 1.300°C, dependiendo del tipo de baldosa cerámica (revestimiento de bicocción rápida, revestimiento de monococción porosa, pavimento de gres pasta roja o blanca y pavimento de gres porcelánico). En los fósforos fosforecentes de ZnS, un proceso de cocción cerámico en todo el rango de temperaturas máximas antes mencionado provoca la limitación y pérdida de la propiedad fosforecente y, por tanto, su uso se limita a procesos cerámicos en los que la aplicación de dichos fósforos fosforecentes (bien como tal o bien en el seno de vidrios o esmaltes) es posterior a la cocción de la baldosa, fijando dicha aplicación final mediante un proceso de cocción a temperaturas inferiores.

En lo que respecta a los fósforos fosforecentes basados en aluminatos de metales divalentes, si bien presentan una mayor estabilidad, tanto química como física, que los basados en ZnS, su uso no está muy extendido en la industria cerámica y presentan determinados condicionantes en su proceso de síntesis que dificultan, desde un punto de vista técnico, de seguridad y económico, su fabricación a nivel industrial en las instalaciones que los coloríficos cerámicos poseen para la fabricación de los pigmentos cerámicos habituales.

El estado de la técnica concerniente al desarrollo de pigmentos fosforecentes basados en aluminatos de metales divalentes dopados con elementos del grupo de las tierras raras comprende diversas publicaciones científicas que estudian la propiedad fosforecente que presenta este tipo de materiales así como numerosas patentes relacionadas con este tipo de fósforos. De entre dichas patentes se pueden citar las siguientes: US 5.424.006, US 4.161.457, US 4.249.108, EP 0 622 440, US 5.376.303, EP 0 766 285 y EP 0 921 172.

Aunque todas estas patentes se refieren a fósforos fosforecentes basados en aluminatos de metales divalentes, difieren en el metal divalente que utilizan, en el uso de algún producto fundente en la síntesis y, fundamentalmente, en el procedimiento y condiciones de síntesis del fósforo fosforecente. En dichos documentos, las condiciones requeridas para la síntesis de estos fósforos requieren: temperaturas superiores a 1.200°C, en algunos casos precalcinaciones previas a temperaturas superiores a 1.200°C, atmósferas reductoras de una mezcla gaseosa de hidrógeno/nitrógeno, uso de materias primas de partida de grado de reactivo químico o tratamiento térmico en horno eléctrico.

Así pues, las condiciones de síntesis de este tipo de fósforos fosforecentes resultan muy complejas para ser abordadas a escala industrial por la industria cerámica. Por tanto, la presente invención se enfrenta con el problema de desarrollar un pigmento fosforecente que presente las siguientes características:

- posibilidad de emplearlo en la industria cerámica, en la totalidad, o en la mayor parte de, la gama de aplicaciones propias de dicha industria, y en los tratamientos térmicos habituales en dicha industria, sin perder su propiedad fosforescente a las temperaturas de cocción habituales en dicha industria y, en contacto o en el seno de vidrios, esmaltes y soportes cerámicos; y
- posibilidad de sintetizarlo a partir de materias primas comerciales de uso industrial, bajo condiciones de síntesis que permitan la generación de atmósferas reductoras alternativas al empleo de corrientes gaseosas de nitrógeno e hidrógeno, y mediante un tratamiento térmico para su síntesis susceptible de ser aplicado en hornos/muflas de combustión de gas.

### Compendio de la invención

La solución aportada por la presente invención consiste en un procedimiento para la síntesis de un pigmento fosforescente basado en un aluminato dopado con europio y, opcionalmente, con un segundo dopante seleccionado entre dispropósito, neodimio, gadolinio, erbio y, cerio, efectuando dicha síntesis en unas condiciones en las que se genera una atmósfera rica en dióxido de carbono, a costa del consumo del oxígeno presente, generado por la combustión de un componente orgánico presente en el crisol donde se encuentran las materias primas necesarias para la síntesis del pigmento fosforescente. Con el fin de aumentar la eficiencia reductora del proceso se contempla la posibilidad de introducir dicho componente orgánico en la mezcla de dichas materias primas.

De esta forma se consiguen las condiciones necesarias para lograr que el europio presente en el pigmento fosforescente se encuentre mayoritariamente en el estado de oxidación 2 (estado de oxidación asociado con la capacidad de presentar la propiedad fosforescente).

La síntesis de este pigmento no requiere la utilización de hornos eléctricos ni la alimentación de corrientes gaseosas de gases peligrosos, tales como hidrógeno o nitrógeno. Asimismo, las materias primas utilizadas son materias primas comerciales de uso industrial y no requieren grado de reactivo químico.

Con el fin de sintetizar el pigmento fosforescente mediante un tratamiento térmico en el que se alcance una temperatura máxima inferior a las alcanzadas en los procedimientos actuales, la invención propone la adición de un elemento fundente vítreo, tal como una frita, que, sin provocar la pérdida de la propiedad fosforescente, permite disminuir la temperatura máxima de dicho tratamiento térmico con el consiguiente ahorro económico, al mismo tiempo que posibilita la realización de dicha síntesis en muflas/hornos de combustión por gas en unas condiciones de máxima temperatura menos agresivas para la instalación.

La invención también contempla la adición a las materias primas de partida de productos mineralizadores habitualmente utilizados en la industria de fabricación de pigmentos cerámicos con el

fin de aumentar la eficiencia de la reacción durante la síntesis.

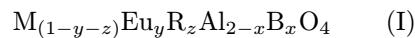
Un objeto de esta invención lo constituye un procedimiento para la síntesis de un pigmento que presenta la propiedad de fosforescencia (pigmento fosforescente) que comprende el tratamiento térmico de la mezcla de materias primas necesarias para su síntesis, conteniendo dicha mezcla, en su seno o junto a ella, un componente orgánico cuya combustión genera una atmósfera rica en dióxido de carbono y, por tanto, empobrecida en oxígeno, necesaria para conseguir un pigmento que presente la propiedad de fosforescencia. El pigmento obtenible por dicho procedimiento constituye un objeto adicional de esta invención.

Un objeto adicional de esta invención lo constituye dicho procedimiento en el que la mezcla de materias primas comprende uno o más fundentes y/o uno o más compuestos mineralizadores. El pigmento fosforescente resultante también constituye un objeto adicional de esta invención.

Otro objeto adicional de esta invención lo constituye el empleo de dichos pigmentos fosforescentes para el recubrimiento o la decoración de sustratos cerámicos.

### Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un pigmento fosforescente, en adelante pigmento fosforescente de la invención, que comprende una fase cristalina definida por la fórmula (I)



en la que

M es un metal divalente seleccionado entre calcio, magnesio, estroncio y bario;

R es un elemento seleccionado entre dispropósito, gadolinio, neodimio, erbio y cerio;

x representa un valor comprendido entre 0,05 y 0,8;

y representa un valor comprendido entre 0,001 y 0,3; y

z representa un valor comprendido entre 0 y 0,3.

El pigmento fosforescente de la invención también puede contener, si se desea, una fase vítreo procedente de la adición de un producto fundente vítreo o frita a la mezcla de materias primas necesarias para la síntesis del pigmento, y/o restos de uno o más compuestos mineralizadores añadidos a dicha mezcla de materias primas, incorporados en el pigmento fosforescente de la invención.

En una realización particular, el pigmento fosforescente de la invención está constituido únicamente o mayoritariamente por dicha fase cristalina definida por la fórmula (I).

En otra realización particular, el pigmento fosforescente de la invención incluye, además de dicha fase cristalina definida por la fórmula (I), una fase vítreo procedente de la adición de una frita a la mezcla de materias primas necesarias para la síntesis del pigmento. Dicha frita puede ser cualquiera de las habitualmente desarrolladas en la industria cerámica. Una frita cerámica ilustrativa de las fritas cerámicas que pueden utilizarse en la puesta en práctica de esta invención presenta la composición mostrada en la Tabla 1.

TABLA 1  
*Composición de una frita*

Componente	% en peso respecto al total de la frita
SiO <sub>2</sub>	57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12
ZnO	3
CaO	5
Na <sub>2</sub> O	5
MgO	1
K <sub>2</sub> O	4
SrO	8
Na <sub>2</sub> O	1

En otra realización particular, el pigmento fosforescente de la invención comprende, además de dicha fase cristalina definida por la fórmula (I), y, opcionalmente, dicha fase vítrea, restos de uno o más compuestos mineralizadores añadidos a la mezcla de materias primas. La adición a las materias primas de productos mineralizadores permite aumentar la eficiencia de la reacción de síntesis. Los compuestos mineralizadores que pueden utilizarse para la puesta en práctica de la presente invención son los habitualmente utilizados en la fabricación de pigmentos cerámicos, tales como NaF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, KF, BaF<sub>2</sub>, NaCl, BaCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, fosfato monoamónico y diamónico, fosfato bicálcico, etc., y sus mezclas.

La invención también proporciona un procedimiento para la síntesis del pigmento fosforescente de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende

- i) mezclar las materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina definida por dicha fórmula (I), opcionalmente, junto con una o, más fritas y/o con uno o más compuestos mineralizadores, para obtener una mezcla de productos de partida; y
- ii) aplicar a dicha mezcla de productos de partida, en un crisol, un tratamiento térmico a una temperatura y durante un período de tiempo necesarios para la síntesis del pigmento fosforescente, en presencia de un componente orgánico que se quema completamente como resultado de dicho tratamiento térmico.

Durante el tratamiento térmico necesario para la síntesis del pigmento fosforescente de la invención se produce la combustión de dicho componente orgánico consumiéndose el oxígeno presente en la atmósfera del crisol. Como consecuencia de la combustión de dicho componente orgánico se produce un enriquecimiento en dióxido de carbono de la atmósfera que rodea al crisol, a costa del consumo del oxígeno presente, consiguiéndose de este modo que el europio presente en la fase cristalina del pigmento fosforescente de la invención se encuentre mayoritariamente en su estado de oxidación 2 (Eu<sup>2+</sup>).

El componente orgánico puede ser cualquier componente capaz de consumir, a través de su combustión, el oxígeno presente en la atmósfera

del crisol. El componente orgánico está presente en una cantidad adecuada para cubrir el objetivo antes citado de hacer desaparecer el oxígeno presente en la atmósfera del crisol.

El componente orgánico puede estar presente bien en dicha mezcla de productos de partida, formando parte de dicha mezcla, bien en el volumen libre existente en el crisol, o bien en ambos sitios, tanto en la mezcla de materias primas como en el volumen libre existente en el crisol. En una realización particular, dicho componente orgánico se adiciona a la mezcla de materias primas. En otra realización particular, dicho componente orgánico, en lugar de adicionarse a la mezcla de materias primas, es colocado llenando el volumen libre existente en el crisol tras la introducción de la mezcla de materias primas. Asimismo, en otra realización particular, dicho componente orgánico está presente tanto en la mezcla de las materias primas como en el volumen libre del crisol.

Como componente orgánico puede utilizarse cualquier material carbonáceo, es decir, que contiene carbono, cuya combustión proporciona dióxido de carbono y agua, por ejemplo, limaduras o residuos del procesado de la madera (virutas, serrín, etc.), azúcares y derivados, plásticos, colas, disolventes orgánicos, celulosa y derivados, y sus mezclas, preferentemente, componentes orgánicos de elevada temperatura de combustión.

El componente es eliminado durante el tratamiento térmico aplicado durante la síntesis del pigmento fosforescente y, por tanto, no está presente en el pigmento fosforescente de la invención.

La invención propone la adición junto a las materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina de fórmula (I), de uno o más productos fundentes vítreos (fritas) y/o de uno o más compuestos mineralizadores con el fin de disminuir la temperatura máxima a la que se realiza la síntesis del pigmento fosforescente de la invención y aumentar el rendimiento del procedimiento de síntesis.

La adición de una o más fritas permite que el tratamiento térmico necesario para la síntesis del pigmento fosforescente de la invención se consiga alcanzando una temperatura máxima comprendida entre 1.000°C y 1.150°C. La frita a utilizar puede ser cualquiera de las habitualmente desarrolladas en la industria cerámica y su grado de adición, que puede variar entre el 0,1% y el 25%, en peso, respecto al total de la mezcla de productos de partida, dependerá del carácter fundente de la misma, definido por su temperatura de reblandecimiento. En la Tabla 1 se describe la composición de una frita cerámica ilustrativa de las fritas cerámicas que pueden utilizarse en la presente invención.

La adición de uno o más compuestos mineralizadores permite aumentar el rendimiento del procedimiento de síntesis. Los compuestos mineralizadores que pueden utilizarse son los habitualmente utilizados en la fabricación de pigmentos cerámicos, tales como NaF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, KF, BaF<sub>2</sub>, NaCl, BaCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, fosfato monoamónico y diamónico, fosfato bicálcico, etc., y sus mezclas. En caso de que se añadan compuestos mineralizadores, éstos pueden añadirse en una

cantidad de hasta un 20 %, en peso, respecto al total de la mezcla de productos de partida.

La mezcla de materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina definida por dicha fórmula (I) comprende una fuente de cada uno de los elementos presentes en dicha fase cristalina. Una característica propia del procedimiento de la invención radica en que las fuentes de elementos que pueden ser utilizadas son materias primas comerciales de uso industrial y no presentan grado de reactivo químico. La mezcla de materias primas comprende, por tanto, una fuente de un metal divalente seleccionado entre calcio, magnesio, estroncio y bario; una fuente de europio; una fuente de aluminio; y opcionalmente, (i) una o más fuentes de elementos seleccionados entre disprosio, gadolinio, neodimio, erbio, cerio y sus mezclas, y (ii) una fuente de boro. En una realización particular, la mezcla de materias primas comprende carbonato de estroncio, alúmina, ácido bórico, óxido de europio (III) o cloruro de europio (II) o cloruro de europio (III), y óxido de disprosio (III), siendo todas ellas materias primas comerciales de uso industrial que no presentan grado de reactivo químico.

La mezcla de las materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina definida por dicha fórmula (I), opcionalmente junto con una o más fritas y/o con uno o más compuestos mineralizadores para obtener la mezcla de productos de partida, se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo, mediante la molienda, vía seca o vía húmeda, de todos los ingredientes en las cantidades apropiadas, en equipos convencionales, por ejemplo, en molinos de bolas, y posterior secado en caso de haber utilizado la vía húmeda.

Una vez preparada la mezcla de productos de partida se pueden seguir tres alternativas:

- i) añadir el componente orgánico a dicha mezcla de productos de partida, homogeneizar la mezcla resultante e introducirla en el crisol;
- ii) introducir la mezcla de productos de partida en el crisol, sin mezclarla con dicho componente orgánico;
- iii) atomizar la mezcla de productos de partida e introducir el atomizado resultante en el crisol.

En cualquiera de las tres alternativas mencionadas se puede prensar la mezcla resultante e introducir el material compactado en el crisol.

Posteriormente se introduce en el crisol el componente orgánico seleccionado, generalmente, en una cantidad suficiente como para llenar completamente el volumen libre del mismo.

A continuación se aplica un tratamiento térmico sobre la mezcla de productos de partida presente en el crisol, en presencia de dicho componente orgánico, que depende de la presencia o no de fritas y/o de compuestos mineralizadores en dicha mezcla de productos de partida. En general, cuando la mezcla de productos de partida no contiene frita, el tratamiento térmico comprende calentar dicha mezcla de productos de partida a una temperatura máxima comprendida entre 1.100 y

1.300°C durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 2 horas a la máxima temperatura, mientras que cuando la mezcla de productos de partida contiene fritas, el tratamiento térmico comprende calentar dicha mezcla de productos de partida a una temperatura máxima comprendida entre 1.000 y 1.150°C durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 2 horas a la máxima temperatura.

El producto resultante (pigmento fosforescente de la invención) se somete a un proceso de deslección o molturación para adaptar su distribución granulométrica a las condiciones de uso.

El pigmento fosforescente de la invención puede ser utilizado para recubrir o decorar cualquier tipo de superficies. En una realización particular, el pigmento fosforescente de la invención puede ser utilizado para recubrir o decorar una superficie, sustrato o pieza cerámica, bien como tal o bien formando parte de tintas o esmaltes, y puede ser aplicado mediante cualquiera de las técnicas utilizadas para el recubrimiento o decoración de superficies, sustratos o piezas cerámicas. El pigmento fosforescente de la invención se puede utilizar para decorar o recubrir sustratos cerámicos bien en masa o bien superficialmente, por ejemplo, gres porcelánico en masa, tanto aditivado en su masa como aplicado en su superficie, rebozando los gránulos de atomizado o decorándolo superficialmente, tanto antes como después de su cocción cerámica. En todos estos casos la propiedad fosforescente que presenta el pigmento fosforescente de la invención permanece tras ser sometido a los tratamientos térmicos habituales en la industria cerámica, tratamientos que comprenden temperaturas máximas situadas entre 900 y 1.300°C.

Por tanto, la invención también proporciona un método para recubrir o decorar un sustrato cerámico, por ejemplo, baldosas cerámicas, gres porcelánico, etc., que comprende aplicar al menos un pigmento fosforescente de la invención sobre el sustrato cerámico a recubrir o decorar. La aplicación de dicho pigmento fosforescente se puede realizar mediante cualquier sistema convencional utilizado en la industria cerámica. El pigmento fosforescente de la invención puede aplicarse como tal o formando parte de una tinta o esmalte.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no deben ser considerados en sentido limitativo de la misma.

#### Ejemplo 1

#### *Síntesis de un pigmento fosforescente*

Se sintetizó un pigmento fosforescente mediante el procedimiento proporcionado por la presente invención a partir de la siguiente composición:

	Componente	% en peso respecto al total
60	Carbonato de estroncio	52,40
	Alúmina	31,72
55	Óxido de europio (III)	0,66
	Óxido de disprosio (III)	1,40
65	Ácido bórico	6,82
	Frita FTAE-7405*	7,00

\* COLOROBBIA ESPAÑA]

Para ello, las materias primas se molturan en un molino de bolas de alúmina utilizando agua como medio de molturación. Tras un proceso de secado en secaderos para eliminar el agua, se procede a triturar o machacar el sólido seco. Una vez triturado, se añade un 3 % en peso de azúcar o serrín (residuo del procesado de la madera), se homogeneiza en una mezcladora y la mezcla resultante se introduce en un crisol para su tratamiento térmico. El volumen libre restante en el crisol tras la introducción de la mezcla, se completa con una cantidad adicional de serrín.

El tratamiento térmico posterior se realiza en un horno de combustión mediante gas en un ciclo de cocción de 1 hora de duración a una temperatura de 1.150°C.

#### Ejemplo 2

##### *Síntesis de un pigmento fosforescente*

Se sintetizó un pigmento fosforescente mediante el procedimiento proporcionado por la presente invención a partir de la siguiente compo-

sición:

	Componente	% en peso respecto al total
5	Carbonato de estroncio	53,56
	Alúmina	32,40
	óxido de europio (III)	0,67
	óxido de disprosio (III)	1,43
10	Ácido bórico	6,94
	Fluoruro de magnesio	5,00

Al igual que en el Ejemplo 1, la mezcla de materias primas, en este caso incorporando un compuesto mineralizador (fluoruro de magnesio), se moltura, se seca y se introduce en el crisol de la misma forma, pero sin contener, en este caso, el componente orgánico, llenando el volumen libre del crisol con el componente orgánico. El tratamiento térmico posterior tiene una duración de 2 horas a una temperatura de 1.200°C.

25

30

35

40

45

50

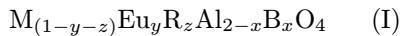
55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un pigmento fosforescente que comprende una fase cristalina definida por la fórmula (I)



en la que

M es un metal divalente seleccionado entre calcio, magnesio, estroncio y bario;

R es un elemento seleccionado entre dispropasio, gadolinio, neodimio, erbio y cerio;

x representa un valor comprendido entre 0,05 y 0,8;

y representa un valor comprendido entre 0,001 y 0,3; y

z representa un valor comprendido entre 0 y 0,3.

2. Pigmento según la reivindicación 1, que contiene, además, una fase vítreo procedente de la adición de una o más fritas a la mezcla de materias primas necesarias para la síntesis de dicha fase cristalina definida por la fórmula (I), y/o restos de uno o más compuestos mineralizadores añadidos a dicha mezcla de materias primas, incorporados en el pigmento fosforescente de la invención.

3. Pigmento según la reivindicación 1, que comprende únicamente o mayoritariamente dicha fase cristalina definida por la fórmula (I).

4. Pigmento según la reivindicación 1, que comprende, además de dicha fase cristalina definida por la fórmula (I), una fase vítreo procedente de la adición de una frita a la mezcla de materias primas necesarias para la síntesis de dicha fase cristalina definida por la fórmula (I).

5. Un procedimiento para la síntesis de un pigmento fosforescente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende

- i) mezclar las materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina definida por dicha fórmula (I), opcionalmente, junto con una o más fritas y/o con uno o más compuestos mineralizadores, para obtener una mezcla de productos de partida; y
- ii) aplicar a dicha mezcla de productos de partida un tratamiento térmico, en un crisol, a una temperatura y durante un período de tiempo necesarios para la síntesis del pigmento fosforescente, en presencia de un componente orgánico que se quema como resultado de dicho tratamiento térmico.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho componente orgánico está presente bien en dicha mezcla de productos de partida, formando parte de dicha mezcla, bien en el volumen libre existente en el crisol, o bien en ambos sitios, tanto en la mezcla de productos de partida como en el volumen libre existente en el crisol.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho componente orgánico es un material carbonáceo.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho componente orgánico se selecciona entre limaduras o residuos del procesado de la madera, azúcares y derivados, plásticos, colas, disolventes orgánicos, celulosa y derivados, y sus mezclas.

9. Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende la adición junto a las materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina de fórmula (I), de una o más fritas y/o de uno o más compuestos mineralizadores.

10. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dichas materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina definida por dicha fórmula (I) comprenden una fuente de cada uno de los elementos presentes en dicha fase cristalina.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dichas fuentes de elementos son materias primas comerciales de uso industrial que no presentan grado de reactivo químico.

12. Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende la adición junto a las materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina de fórmula (I), de una o más fritas en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 25%, en peso, respecto al total de la mezcla de productos de partida.

13. Procedimiento según la reivindicación 5, que comprende la adición junto a las materias primas necesarias para la síntesis de la fase cristalina de fórmula (I), de uno o más compuestos mineralizadores en una cantidad de hasta un 20%, en peso, respecto al total de la mezcla de productos de partida.

14. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha mezcla de productos de partida no contiene frita y el tratamiento térmico a aplicar comprende calentar dicha mezcla de productos de partida a una temperatura máxima comprendida entre 1.100 y 1.300°C durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 2 horas a la máxima temperatura.

15. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha mezcla de productos de partida contiene frita y el tratamiento térmico a aplicar comprende calentar dicha mezcla de productos de partida a una temperatura máxima comprendida entre 1.000 y 1.150°C durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 2 horas a la máxima temperatura.

16. Un método para recubrir o decorar un sustrato cerámico que comprende aplicar al menos un pigmento fosforescente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, u obtenible mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 15, sobre el sustrato cerámico a recubrir o decorar.

17. Método según la reivindicación 16, en el que la aplicación de dicho pigmento fosforescente se realiza mediante un sistema convencional utilizado en la industria cerámica.

18. Método según la reivindicación 16, en el que dicho pigmento fosforescente se aplica como tal o formando parte de una tinta o esmalte.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- (11) ES 2 186 499  
 (21) N.º solicitud: 200002703  
 (22) Fecha de presentación de la solicitud: 10.11.2000  
 (32) Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C09K 11/80, 11/64

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5885483 A (Q. HAO et al.) 23.03.1999, columna 2, líneas 25-60; columna 4, líneas 26-67; columna 5, líneas 1-8,16-20; reivindicaciones.	1-18
A	EP 710709 A (NEMOTO & CO.) 08.05.1996, página 2, líneas 39-55; ejemplos 1-11; página 23, líneas 43-58; reivindicaciones.	1-18
A	WO 9928410 A (INST. PLAST. CADRES OF BUSINESS ADM., LIAONING WANHENG MARKET CO.) 10.06.1999, (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 24.03.2003]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 199933, N° de acceso 1999-394856.	5-15
A	JP 09-143463 A (BEIJING FENGTAI DISTRICT HONG YE PAINTIN) 03.06.1997, (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 24.03.2003]. Recuperado de: EPODOC, EPO. DW 198035, N° de acceso 1997-347699.	1-18
A	ES 2086987 T (NEMOTO & CO.) 01.07.1996, página 2, línea 46 - página 3, línea 36; ejemplos 1-10; reivindicaciones.	1-18

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

O: referido a divulgación no escrita

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

A: refleja el estado de la técnica

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe 25.03.2003	Examinador E. Dávila Muro	Página 1/1
--	------------------------------	---------------