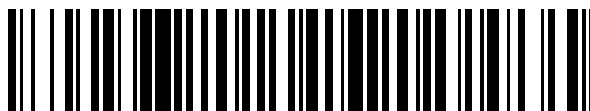


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 152**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00** (2006.01)

**C01G 25/00** (2006.01)

**C01G 25/02** (2006.01)

**C04B 33/14** (2006.01)

**C04B 35/48** (2006.01)

**C04B 35/626** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2005 E 05732768 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 1747251**

54 Título: **Producción de compuestos inorgánicos dopados con circonio**

30 Prioridad:

**26.04.2004 ZA 200403164**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**11.03.2015**

73 Titular/es:

**THE SOUTH AFRICAN NUCLEAR ENERGY  
CORPORATION LIMITED (100.0%)  
PELINDABA  
0250 BRITS, ZA**

72 Inventor/es:

**SNYDERS, ETTIENNE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 531 152 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Producción de compuestos inorgánicos dopados con circón

La presente invención se refiere a la producción de pigmentos inorgánicos dopados con circón. Se refiere, en particular, a un procedimiento para producir un pigmento inorgánico dopado con circón.

- 5 El documento GB 1447276 enseña un procedimiento para producir pigmentos inorgánicos dopados con circón mezclando arena de circón disociado con plasma con un agente colorante y un mineralizador, y después pulverizar y calcinar la mezcla; sin embargo, la arena de circón disociado con plasma ya ha sido molida o pulverizada.

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir un pigmento inorgánico dopado con circón, incluyendo dicho procedimiento:

- 10 calcinar una mezcla base que comprende circón disociado con plasma bruto que no se ha sometido a una molienda o a un tratamiento químico, un cromóforo, y al menos un mineralizador, para producir un pigmento bruto; y

refinar el pigmento bruto para obtener un pigmento inorgánico dopado con circón.

- 15 “Circón disociado con plasma bruto o PDZ” significa que el PDZ se ha obtenido directamente por medio de una disociación con plasma, es decir, sin realizar ningún tratamiento entre la disociación con plasma del circón y el mezclado del PDZ resultante con el cromóforo y el mineralizador. Así, el procedimiento se caracteriza porque el PDZ bruto no se somete a ninguna molienda y/o ningún tratamiento químico antes de su uso para formar la mezcla base.

- 20 El PDZ bruto puede obtenerse generando un zona de plasma de alta temperatura e introduciendo el circón,  $ZrSiO_4$ , en partículas en la zona de plasma, disociando con ello el circón en el PDZ bruto. La generación de la zona de plasma puede realizarse por medio de un arco de plasma no transferido, en lugar de un arco de plasma transferido. Más en concreto, la zona de plasma de alta temperatura puede proporcionarse por medio de una llama de plasma generada por al menos una pistola de plasma de arco no transferido. El circón puede dejarse que caiga a través de la zona de plasma para lograr la disociación en el PDZ bruto, y después el PDZ bruto puede
- 25 extinguirse en una zona de extinción por debajo de la zona de plasma. Preferiblemente, pueden proporcionarse tres pistolas de plasma de arco no transferido, dispuestas en forma de estrella (cuando se observan en vista en planta), con sus extremos operativos dirigidos hacia dentro y hacia abajo, dejando que el circón caiga por el centro a través de la zona de plasma combinado resultante. vista en planta), con sus extremos operativos dirigidos hacia dentro y hacia abajo, dejando que el circón caiga por el centro a través de la zona de plasma combinado resultante.

- 30 Por tanto, el procedimiento para tratar el circón para producir el PDZ puede ser según el documento WO 96/26159, que por tanto se incorpora en la presente por referencia.

Además, el procedimiento para tratar el circón para producir el PDZ puede formar parte del procedimiento de la presente invención.

- 35 El cromóforo o agente determinante del color, cuando se desea obtener un pigmento amarillo, puede ser molibdato de sodio o puede tener una base de praseodimio, por ejemplo, óxido, carbonato u oxalato de praseodimio; cuando se desea obtener un pigmento azul, puede tener una base de vanadio, por ejemplo, puede ser metavanadato de amonio o pentóxido de vanadio; cuando se desea obtener un pigmento rosa, puede tener una base de hierro, por ejemplo, puede ser óxido de hierro o sulfato de hierro.

- 40 Durante la calcinación de la mezcla base, el cromóforo, o un compuesto transitorio o uno de sus derivados iónicos, queda atrapado dentro y/o alrededor del látice de circón, formando con ello el pigmento con el color deseado.

Los mineralizantes, cuya función es reducir la temperatura a la cual se produce la reacción del cromóforo con el látice de circón, es decir, la reacción de calcinación, o catalizar la reacción de calcinación, pueden ser un haluro de metal alcalino, en particular un fluoruro de metal alcalino, cualquier otro mineralizador alcalino, tal como  $(NH_4)_2SO_4$  o  $Na_2SO_4$ , o una combinación de dos o más de estos.

- 45 El procedimiento puede incluir la formación de la mezcla base mezclando el PDZ bruto, el cromóforo y el mineralizador. El PDZ bruto, el cromóforo y el mineralizador se mezclan preferiblemente lo suficiente para que la mezcla base sea una mezcla homogénea.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir un pigmento inorgánico dopado con circón, incluyendo dicho procedimiento:

generar una zona de plasma de alta temperatura;

introducir el circón en partículas en la zona de plasma, con lo que se disocia el circón en circón disociado con plasma bruto;

5 sin someter el circón disociado con plasma bruto a ninguna molienda o tratamiento químico, formar una mezcla base que comprende el circón disociado con plasma bruto, un cromóforo, y al menos un mineralizador;

calcinar la mezcla base para producir un pigmento bruto; y

refinar el pigmento bruto para obtener un pigmento inorgánico dopado con circón.

La calcinación de la mezcla base puede realizarse en un horno de aire. La temperatura de calcinación puede ser de 800 °C a 1300 °C.

10 El refinamiento del pigmento bruto puede incluir lavarlo, pulverizarlo y secarlos, para obtener el pigmento inorgánico dopado con circón refinado.

La invención se describirá con más detalle haciendo referencia al dibujo esquemático adjunto que muestra un diagrama de flujo simplificado de un procedimiento según la invención para producir un pigmento inorgánico dopado con circón, y haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

15 En el dibujo, el número de referencia 10 generalmente indica un procedimiento según la invención para producir un pigmento inorgánico dopado con circón.

20 El procedimiento 10 incluye un reactor de plasma o plasmatrón 12, según el documento WO 96/26159 (que se incorpora en la presente por referencia) y comprende tres pistolas de arco de plasma no transferido, dispuestas en un diseño de estrella (cuando se observan en vista en planta), con sus extremos operativos dirigidos hacia dentro y hacia abajo. Cuando se están empleando, las pistolas generan una zona central de plasma de alta temperatura, que está a una temperatura de al menos 1800 °C. Un conducto de alimentación de circón se dispone de modo que el circón puede caer por el centro a través de la zona de plasma, disociándose con ello en PDZ bruto. Se proporciona una zona de extinción, en la que el PDZ bruto se extingue rápidamente hasta menos de 500 °C, por debajo de la zona de plasma.

25 Un conducto de alimentación de circón 14 se introduce en el reactor de plasma 12, mientras que un conducto de extracción de PDZ 16 sale del reactor 12.

El conducto 16 se introduce en un mezclador 20, y también se introducen en el mezclador un conducto de adición del mineralizador 22, así como un conducto de adición del cromóforo 24. En el mezclador, el PDZ bruto, los mineralizadores y un cromóforo se mezclan para formar una mezcla base mezclada de modo homogéneo.

30 Un conducto de extracción de la mezcla base 26 sale del mezclador 20 hacia el horno de calcinación 30. El horno de calcinación 30 generalmente es un horno de aire. En el horno, la mezcla base se calcina de 800 °C a 1300 °C, provocando con ello que el cromóforo quede atrapado dentro o alrededor del látice cristalino del circón.

Un conducto del pigmento bruto 32 sale del horno de calcinación 30 hacia una etapa de refinamiento 34, en la que el pigmento bruto se lava, se pulveriza y se seca.

35 Un conducto de extracción del pigmento inorgánico dopado con circón 36 sale de la etapa 34.

40 El PDZ bruto producido por la disociación de la arena de circón en el plasmatrón de arco no transferido 12 a una velocidad de conversión media del 90% y con un tamaño de partícula medio de 108 μm (d<sub>50</sub>, determinado en un analizador del tamaño de partícula Sedigraph 5100) se emplea como material de partida en los siguientes ejemplos. En los ejemplos, dos muestras de este PDZ bruto se emplean, según la invención, directamente como material de alimentación para el horno de calcinación 30, sin molienda y/o tratamiento químico, para producir pigmentos amarillos-Pr y azules-V empleando pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y óxido de praseodimio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), respectivamente, como cromóforo.

45 Para cada uno de estos colores, tres muestras control del mismo PDZ de 108 μm se muelen hasta diferentes tamaños de partícula mediante un procedimiento de molienda en húmedo en un molino MSS serie RAPID MILL, con una jarra de molienda de porcelana de 300 cm<sup>3</sup>, empleando un medio de molienda de circonio estabilizado con ytria aplicando el siguiente procedimiento: para los pigmentos amarillos-Pr, las tres muestras control de PDZ se molieron hasta un d<sub>50</sub> de 3,5 μm, 6,0 μm y 8,2 μm respectivamente (véase la tabla 1), según se determina mediante un analizador del tamaño de partícula Sedigraph 5100. Para los pigmentos azules-V, las tres muestras control de PDZ se molieron hasta un d<sub>50</sub> de 3,5 μm, 6,0 μm y 8,9 μm respectivamente (véase la tabla 2).

Las muestras de PDZ se mezclaron con el cromóforo requerido ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  para los pigmentos amarillos, y  $\text{V}_2\text{O}_5$  para los pigmentos azules) y los mineralizadores según se especifica en los ejemplos, en un mezclador de tambor con cono en Y y después se calcinaron a la temperatura especificada para producir pigmentos. Después de la calcinación, los pigmentos se lavaron en ácido clorhídrico (HCl) acuoso en ebullición para eliminar cualquier exceso de mineralizador y cromóforo, es decir, el cromóforo que no se ha incorporado en el látex cristalino de circón. Los pigmentos de las muestras PDZ no molidas (es decir, según la invención) después se pulverizan o desaglomeran hasta un  $d_{50}$  de entre 8-9  $\mu\text{m}$  para el pigmento azul, y de 6-7  $\mu\text{m}$  para el pigmento amarillo, con lo cual resultan adecuados para la aplicación a baldosas cerámicas. Se prepara una mezcla de pigmento/esmalte, se aplica a una baldosa bizcochada Johnson con una pistola de pulverización y se cuece en un horno de mufla a 1080 °C con un tiempo de empapado de 5 minutos, tras lo cual se realizaron las mediciones del color con un instrumento medidor del color Hunterlab.

Para medir comparativamente la calidad del producto en cada ejemplo, se emplearon tintes disponibles en el mercado como patrones, concretamente ST 4032 para el pigmento amarillo, y ST 3042 para el pigmento azul. Estos se obtuvieron en Ferro Industrial Products (Pty) Ltd, en Vulcania, Brakpan, Sudáfrica.

**Ejemplo 1: Pigmento dopado con circón de amarillo de praseodimio**

Una cantidad de 1,0 mol del PDZ no tratado y no molido se mezcló con 0,014 moles de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 0,2 moles de NaF y 0,2 moles de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  para asegurarse de obtener un mezclado a fondo o una mezcla homogénea del óxido metálico determinante o inductor del color, los mineralizadores y el PDZ. La mezcla después se calcinó en un horno de aire a una temperatura de 1050 °C y durante un tiempo de empapado de 2 horas después de alcanzar la temperatura requerida de 1050 °C, para dejar que se desarrolle la reacción del óxido de praseodimio y los mineralizadores con el circón disociado. El pigmento amarillo bruto resultante después se lavó y se pulverizó hasta un  $d_{50}$  de entre 6-7  $\mu\text{m}$ , según se mide con un analizador del tamaño de partícula Sedigraph 5100. Para las muestras control, se mezclaron cantidades similares de PDZ molido y tratado, se calcinaron y después se trataron de la misma manera que la muestra no molido, excepto por la etapa de pulverización, que no fue llevada a cabo.

Los resultados de las mediciones del color según la técnica de medición de Hunterlab para las muestras de pigmento de la invención y control se muestran en la tabla 1. A partir de estos resultados, la ventaja de utilizar un PDZ no molido según la presente invención, comparado con un PDZ molido y tratado químicamente antes de calcinar, puede observarse claramente.

En la tabla 1, los valores b (el signo positivo indica amarillo sobre la baldosa) para las tres muestras control varían de 37,1 (para la muestra de PDZ de 3,5  $\mu\text{m}$ ) a 58,8 (para la muestra de PDZ de 8,2  $\mu\text{m}$ ). Para el PDZ no molido y no tratado, según la invención,  $b = 75,8$ . Teniendo presente que cuanto mayor sea el valor de b, más intenso es el color amarillo que aparece en la baldosa, un aumento de 17,0 en b para el pigmento empleando el PDZ no molido, comparado con el mejor pigmento de la muestra control obtenido con el PDZ de 8,2  $\mu\text{m}$ , resulta significativo. Además, este valor de 75,8 supone un resultado mucho mejor que 79,1 para el pigmento amarillo patrón.

El valor L, que indica la intensidad de color de la baldosa en una escala de 100 para un color claro (blanco) y 0 para un color oscuro (negro), de 78,6 para el PDZ no molido ante de la calcinación, es un resultado mucho mejor que 78,7 para el patrón, mientras que todos los controles son más claros en comparación.

Tabla 1: Ejemplo 1  
Producción de un pigmento amarillo-Pr a partir de PDZ no molido

Muestras		Tamaño medio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	L	a	b	DE*
			L 100-blanco	a+: rojo	b+: amarillo	
			L 0-negro	a-: verde	b-: azul	
Controles	PDZ molido antes de calcinar	3,5	82,9	-2,3	37,1	42,3
		6,0	81,6	-1,7	56,9	22,6
		8,2	80,4	-1,3	58,8	20,4
Invención	PDZ no molido	120	78,6	1,8	75,8	3,3
Patrón		4,5	78,7	1,3	79,1	-

40

5 El parámetro de desviación DE\*, que indica la desviación de la intensidad y el tono del color con respecto al patrón y que se compone a partir de los parámetros de los colores primarios según el protocolo Hunterlab, es un parámetro sensible para determinar las desviaciones con respecto al patrón y que, bajo las condiciones de una línea de producción típicas, idealmente no debe ser mayor que 1,0. DE\* disminuye significativamente desde 20,4 para la mejor muestra control, y llega hasta 3,3 para la muestra de PDZ no molida antes de la calcinación, lo cual enfatiza claramente la ventaja de utilizar el PDZ no molido y no tratado según la presente invención.

### Ejemplo 2: Pigmento dopado con circón de azul de vanadio

10 Se emplearon las mismas condiciones de preparación y producción que en el ejemplo 1. Sin embargo, se mezcló 1,0 mol de PDZ no molido y no tratado con 0,045 moles de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,2 moles de NaF y 1,0 mol de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La mezcla después se calcinó en un horno de aire a una temperatura de 950 °C y con un tiempo de empapado de 1 hora después de alcanzar la temperatura requerida de 950 °C, para dejar que se desarrolle la reacción del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y los mineralizadores con el circón disociado. De una forma similar al ejemplo 1, el pigmento azul bruto resultante se lavó y se pulverizó hasta un d<sub>50</sub> de entre 8-9 μm, según se mide con un analizador del tamaño de partícula Sedigraph 5100. Para las muestras control, se mezcló la misma cantidad de PDZ molido y tratado, se calcinó y después se trató de la misma manera que la muestra no molida, excepto por la etapa de pulverización, que no fue llevada a cabo.

Los resultados de las mediciones de color para los pigmentos azules-V se indican en la tabla 2.

Tabla 2: Ejemplo 2  
Producción de un pigmento azul-V a partir de PDZ no molido

Muestras		Tamaño medio de partícula (μm)	L	a	b	DE*
			L 100-blanco	a+: rojo	b+: amarillo	
			L 0-negro	a-: verde	b-: azul	
Controles	PDZ molido antes de calcinar	3,5	67,8	-17,1	-6,9	22,4
		6,0	67,3	-16,9	-3,8	23,8
		8,9	63,2	-17,9	-3,6	20,4
Invención	PDZ no molido	120	53,8	-19,9	-13,5	6,8
Patrón		8,5	48,9	-21,8	-17,7	-

20

De nuevo, se puede observar claramente la ventaja sustancial de utilizar PDZ en la condición no molida y no tratada antes del procedimiento de calcinación, comparado con el PDZ molido y tratado, según los resultados de las mediciones de color Hunterlab. Cuanto más negativo sea el valor b, más azul será el color del pigmento después de su aplicación a la baldosa cerámica. Entre los controles, b varía de -6,9 a -3,6, comparado con -13,5 para el pigmento fabricado según la invención, que constituye una mejora de -6,6 con respecto al mejor control (tabla 2). El hecho de que el valor de -13,5 sigue siendo menor que -17,7 para el pigmento patrón azul-V puede ser debido al hecho de que se empleó un PDZ con una tasa de conversión de solo 90%.

25

En términos de los valores L, no solo se observó una extensión de 4,6 desde 63,2 a 67,8 entre las diferentes muestras control, sino que el mejor (para la muestra de 8,9 μm) sigue estando 14,3 alejado del patrón. Por contraste, para el pigmento con PDZ no molido, se registró una mejora de 9,4, comparado con el mejor control, estando solo 4,9 alejado del patrón.

30

Si se observa la desviación desde el patrón en términos de DE\*, todos los controles se desvían significativamente, mientras que la desviación de 6,8 para el PDZ no molido representa un desplazamiento más aceptable hacia el patrón de color a la vista de la tasa de conversión del 90% para el PDZ utilizado.

35

En conclusión, los resultados de los ejemplos 1 y 2 implican que el circón disociado con plasma no molido con un tamaño medio de partícula de 103 μm produce un pigmento muy parecido al patrón, en particular con respecto a los valores b y L.

### Ejemplo 3: Efecto de la tasa de conversión de PDZ sobre el color del pigmento

En este ejemplo, se determina la influencia de la tasa de conversión de PDZ sobre el color de los pigmentos azul-V

y amarillo-Pr. Se emplearon muestras de PDZ, producidas respectivamente a unas tasas de conversión del 95,7%, 90,0%, 82,4% y 74,7%, para producir una serie de pigmentos amarillo-Pr (tabla 3) y azul-V (tabla 4). Se emplearon las mismas condiciones de preparación y producción y las mismas cantidades de materiales brutos que los usados en los ejemplos 1 y 2.

5 En la tabla 3, los resultados de la medición del color para los pigmentos amarillos-Pr demuestran que el valor b mejora desde 65,6 para PDZ con una tasa de conversión del 74,7%, hasta 82,3% para PDZ con una tasa de conversión del 95,7%. Esto indica claramente que cuanto mayor sea la tasa de conversión de PDZ, más amarillo es el color del pigmento. Lo que es más,  $b = 82,3$  para PDZ con una tasa de conversión del 95,7% incluso sobrepasa la del patrón amarillo-Pr, un hecho que es apoyado por la intensidad del color ( $L = 77,3$ ), lo cual indica  
10 que este pigmento amarillo tiene un tono más intenso. En este contexto, la desviación ( $DE^* = 4,9$ ) desde el patrón debe interpretarse como una desviación beneficiosa.

En la tabla 4 se muestra la influencia de la tasa de conversión de PDZ sobre el color de los pigmentos azules-V. En este caso, b aumenta desde -7,8 para PDZ con una tasa de conversión del 74,7% hasta -17,9 para PDZ con una tasa de conversión del 95,7%, produciendo una mejora de 10,1. De nuevo,  $b = -17,9$  para el PDZ con la tasa de conversión más alta iguala o mejora el del patrón azul-V.  
15

Así, se descubrió que la tasa de conversión de PDZ es el parámetro más importante que influye en el color de los pigmentos amarillo y azul. Unas tasas de conversión mayores dan como resultado, de un modo constante, unos pigmentos azul y amarillo más intensos, respectivamente, que suponen un mejor resultado con respecto a los pigmentos patrón. Aparentemente, una tasa de conversión de PDZ más alta implica que está presente menos  
20 circón no convertido, lo cual reduce la susceptibilidad a la coloración del circón.

Tabla 3: Ejemplo 3  
Efecto sobre el color de la tasa de conversión del PDZ en amarillo-Pr

Muestras		Tasa de conversión del PDZ (%)	L	a	b	DE*
			L 100-blanco	a+: rojo	b+: amarillo	
			L 0-negro	a-: verde	b-: azul	
Patrón		-	78,7	1,3	79,1	-
Invención	PDZ no molido	95,7	77,3	4,8	82,3	4,9
		90,0	78,8	1,6	71,6	7,6
		82,4	79,6	0,6	68,3	10,8
		74,7	79,3	0,03	65,6	13,5

Tabla 4: Ejemplo 3  
Efecto sobre el color de la tasa de conversión del PDZ en azul-V

25

Muestras		Tasa de conversión del PDZ (%)	L	a	b	DE*
			L 100-blanco	a+: rojo	b+: amarillo	
			L 0-negro	a-: verde	b-: azul	
Patrón		-	49,0	-21,9	-17,3	-
Invención	PDZ no molido	95,7	50,7	-20,3	-17,9	2,4
		90,0	53,7	-19,9	-13,4	6,4
		82,4	55,0	-18,9	-11,5	8,9
		74,7	57,3	-18,2	-7,8	13,2

Por tanto, el solicitante ha descubierto, de modo sorprendente, que es posible producir pigmentos inorgánicos con una base de circón directamente a partir de PDZ, sin tener que tratar primero el PDZ mediante una molienda ni tratarlo químicamente. Por tanto, pueden eliminarse estas etapas largas y costosas.

5 El uso de pigmentos inorgánicos con una base de circón (también conocidos como tintes) en particular, pero no únicamente, para colorear artículos cerámicos, por ejemplo, baldosas cerámicas, está bien establecido.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento mediante el cual estos pigmentos pueden producirse con más facilidad y de modo más barato al caso existente hasta la fecha.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un procedimiento de producción de un pigmento inorgánico dopado con circón, incluyendo dicho procedimiento:  
5 calcinar una mezcla base que comprende circón disociado con plasma bruto que no se ha sometido a una molienda o a un tratamiento químico, un cromóforo, y al menos un mineralizador, para producir un pigmento bruto; y  
refinar el pigmento bruto para obtener un pigmento inorgánico dopado con circón.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que incluye formar la mezcla base mezclando el circón disociado con plasma o PDZ bruto, el cromóforo y el mineralizador.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el PDZ bruto, el cromóforo y el mineralizador se mezclan  
10 suficientemente para que la mezcla base sea una mezcla homogénea.
- 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, ambas inclusive, en el que el cromóforo o agente determinante del color se selecciona del grupo que comprende molibdato de sodio; óxido, carbonato u oxalato de praseodimio; metavanadato de amonio; pentóxido de vanadio; óxido de hierro y sulfato de hierro.
- 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, ambas inclusive, en el que el  
15 mineralizador es un fluoruro de metal alcalino,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o una combinación de dos o más de estos.
- 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, ambas inclusive, en el que la calcinación de la mezcla base se realiza en un horno de aire.
- 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, ambas inclusive, en el que la temperatura de calcinación es de 800 °C a 1300 °C.
- 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, ambas inclusive, en el que el refinamiento del pigmento bruto incluye lavarlo, pulverizarlo y secarlo, para obtener el pigmento inorgánico dopado con circón refinado.
- 9.- Un procedimiento de producción de un pigmento inorgánico dopado con circón, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento incluye también:  
25 generar una zona de plasma de alta temperatura;  
introducir el circón en partículas en la zona de plasma para disociar el circón en circón disociado con plasma bruto; y  
sin someter el circón disociado con plasma bruto a ninguna molienda o a ningún tratamiento químico, formar la mezcla base que comprende el circón disociado con plasma bruto, un cromóforo, y al menos un mineralizador.

30



