



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 658 152

51 Int. Cl.:

C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/093 (2006.01) C03C 4/02 (2006.01) C03C 12/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 02.03.2010 PCT/GB2010/000376

(87) Fecha y número de publicación internacional: 10.09.2010 WO10100416

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 02.03.2010 E 10709761 (0) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 10.01.2018 EP 2403813

(54) Título: Escamas de vidrio coloreado

(30) Prioridad:

02.03.2009 GB 0903460

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 08.03.2018

(73) Titular/es:

WATKINSON, CHARLES (100.0%)
Bridge Cottage Long Lane Great Heck
Goole DN14 0BE, GB

(72) Inventor/es:

WATKINSON, CHARLES y GOLDEN, EMMA

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

DESCRIPCIÓN

Escamas de vidrio coloreado

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a vidrio en polvo que comprende pequeñas partículas o escamas de vidrio, denominado en lo sucesivo escamas de vidrio (GLASSFLAKE es una marca registrada de Corrocoat Ltd).

10 Antecedentes de la Invención

Se conoce un método de producción de escamas de vidrio que hace uso de una copa giratoria para producir una película plana de vidrio fundido que emana radialmente desde el borde de una copa rotatoria. La película se alimenta entre dos placas. lo que forma un venturi anular y se súper enfría con aire forzado. La película se rompe debido a la corriente de aire a alta velocidad y al arrastre (resistencia a la fricción) que imparte. Tal método y aparato para realizarlo es el tema de la patente núm. EP 0 289 240.

Los parámetros implicados en la producción exitosa de una escama de vidrio plano de grosor uniforme, de acuerdo con el método descrito en la patente núm. EP 0 289 240 son variados y complejos. Se ha encontrado que incluyen lo siguiente:

- composición de vidrio, temperatura de fusión y viscosidad
- temperatura del vidrio en el tanque de fusión
- flujo masivo de vidrio que sale del tanque y entra a la copa
- temperatura del vidrio que entra a la copa
- distancia entre la salida del tanque de vidrio y la entrada a la copa
 - diámetro y profundidad de la copa
- propiedades de disipación de calor de la copa
- velocidad de rotación de la copa
- distancia entre el borde de la copa y la entrada al venturi radial
- distancia entre las placas que forman el venturi radial
 - diámetro de las placas venturi
 - volumen y presión de aire aspirado entre las placas venturi
 - temperatura del aire que fluye entre las placas venturi
 - diámetro y construcción del colector ciclónico

35

15

20

25

30

Todos estos parámetros pueden variarse con el resultado de que las escamas de vidrio se producen o no. Las escamas, si se producen, pueden ser planas u onduladas. Las escamas pueden tener una variación sustancial en el grosor o ser muy consistentes en grosor. Las escamas pueden ser grandes o pequeñas en sección transversal y/o grosor.

40 Con el uso de dicho método y con el control apropiado de los parámetros mencionados anteriormente, es posible producir un intervalo de grosor medio inferior a 10 µm y, de hecho, inferior a 200 nm e incluso inferior a 10 nm o menos.

Ejemplos de vidrios que pueden usarse para producir tales escamas de vidrio son vidrio ECR, vidrio C, vidrio E y vidrio

45

Generalmente, tal escama de vidrio es incolora o blanca. Se han hecho intentos para producir escamas coloreadas pero no han tenido éxito. Por ejemplo, las formulaciones se basaron en un vidrio C estándar (Tabla 1) pero con la adición de agentes colorantes usados en láminas de vidrio tales como óxido de hierro, óxido de cobre y grafito en altos niveles (> 5 % en peso).

50

55

60

Óxido	% en peso
SiO ₂	< 63
Na₂O	8
Al ₂ O ₃	> 5
K ₂ O	8
CaO	14
MgO	5
B ₂ O ₃	> 5,9
Otro	< 1

ES 2 658 152 T3

Tabla 1 Composición de vidrio C

Aunque los aditivos mencionados dan fuerte color al vidrio con un grosor de alrededor de 10 µm y superior, simplemente sirven para cambiar, muy levemente, el índice de refracción del vidrio y producir un ligero agrisado o cambio en el brillo en escamas inferiores a alrededor de 2 µm, aunque en las secciones gruesas de vidrio se observó coloración muy fuerte en la medida en que los vidrios se volvieron opacos.

Existe interés en producir escamas de vidrio coloreado que mantengan su color y propiedades de dispersión de la luz cuando se producen en un grosor submicrométrico.

10 Declaraciones de la Invención

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan escamas de vidrio que tienen un grosor inferior a 10 µm y se colorean en todo el volumen del material. El color no está solo en la superficie del material, sino que se extiende en toda la escama

15

5

Preferentemente, la escama de vidrio es al menos parcialmente cristalina y/o incluye uno o más grupos. La agrupación es un fenómeno que ocurre a o en una escala atómica y se discute en Greaves, G.N y Sen, S. (2007) "Inorganic glasses glass-forming liquids and amorphizing solids", Advances in Physics, 56:1, 1-166.

20 Preferentemente, la escama comprende un agente de nucleación y un agente colorante.

Preferentemente, la escama tiene un grosor inferior a 5 µm, con mayor preferencia, inferior a 2 µm y, con la máxima preferencia, inferior a 1 µm. A modo de ejemplo, la escama puede tener un grosor en el intervalo de 200 a 500 nm.

25 La escama incluye preferentemente, como agente de nucleación, dióxido de titanio y/u óxido de cinc.

Otros ingredientes pueden incluir los óxidos de sodio, potasio y calcio. El vidrio puede tener una baja concentración de borato.

- La escama incluye, preferentemente, un agente colorante presente en una cantidad de al menos 2 % en peso. Típicamente, los metales de transición y los metales de tierras raras pueden usarse para crear efectos de color. Los agentes colorantes preferidos incluyen óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido férrico, dióxido de manganeso, óxido de níquel y óxido de cerio.
- La invención proporciona, además, un método para producir escamas de vidrio coloreado que tienen un grosor inferior a 10 μm, el método que comprende incorporar en las escamas de vidrio un agente de nucleación y un agente colorante y calentar las escamas para cambiar el grado y/o la naturaleza de su cristalización.

Descripción detallada de la invención

40

45

Formación de grupos y propagación de cristales

Un vidrio se forma, típicamente, a partir de óxidos de silicio, boro, aluminio, titanio o fósforo en combinación con diversas especies catiónicas que, típicamente, contienen sodio, potasio, calcio u otras especies adecuadas. La viscosidad de fusión del vidrio se determina por la naturaleza polimérica de la estructura que prevalece. A temperaturas muy altas, las especies que prevalecen serán grupos de los átomos: SiO_x, AlO_y, BO_z, etc.

En tanto el material fundido se enfría, así cambiarán el tamaño y la naturaleza de los grupos y reflejarán la estabilidad termodinámica de la especie que pueda formarse a partir de la mezcla. En el caso de un vidrio de sosa quebradizo, el SiO_x, puede formar estructuras poliméricas tridimensionales y la organización extendida frecuentemente se denomina estructura cristalina. En una mezcla de SiO_x y AlO_y, pueden crearse composiciones en las que la naturaleza ácidobase de Lewis de los componentes se equilibra y se crea una estructura en capas estable que comprende un emparedado de óxidos de Si y Al. El óxido de Al se une a un óxido de Si y se crea una estructura completa en una dimensión de aproximadamente 1 nm de grosor. Esta estructura en su forma más ideal se encuentra en la arcilla. Si el equilibrio entre el Si y el Al no coincide exactamente, entonces se forma una estructura más 3D. El Al actúa como un agente bloqueador para la formación de la estructura polimérica 3D. La adición de ciertos óxidos actuará para nuclear la propagación de cristales; los óxidos de titanio y cinc tienen este efecto. El mecanismo de nucleación es a través de la formación de óxidos mixtos estables que controlan y ayudan a la formación de las entidades de orden regular que se asocian con la estructura cristalina en los vidrios.

60

Para lograr el color en una escala submicrométrica, se ha postulado que un vidrio semicristalino (una vitrocerámica) mejorará el color. El color del vidrio surge de la luz que lo mismo se refleja o se transmite (dispersa) por el vidrio. Si están presentes partículas más grandes en el vidrio, se incrementará la intensidad de la radiación dispersa.

Es posible desvitrificar la mayoría de los vidrios si se calienta un vidrio durante un período de tiempo suficiente a una temperatura adecuada. Mediante el control de la temperatura y la viscosidad de un vidrio, pueden lograrse diferentes

composiciones cristalográficas de materiales que exhiben composiciones químicas idénticas y esto puede producir algo de coloración a medida que ocurre la cristalización. La cristalización implica dos parámetros básicos: nucleación y propagación. El dióxido de titanio y el óxido de zinc son agentes de nucleación conocidos y pueden funcionar al menos de dos maneras diferentes:

- 1. Como catalizadores de separación de fases se produce una fase amorfa que se cristaliza más fácilmente que el vidrio a granel.
- 2. Como agentes de nucleación promueven la formación de sitios de nucleación dentro del vidrio para lograr la cristalización controlada. En el caso del vidrio coloreado, se produce la nucleación heterogénea, ya que los óxidos de titanio y cinc proporcionan núcleos para la propagación de óxidos de metales de transición tales como óxido de hierro, para impartir color.
- En esencia, hay una serie de factores que influirán en la naturaleza de la "estructura" que se forma dinámicamente en el material fundido y que influirá en las propiedades del sólido templado creado en la escama. Estos factores son la presencia de especies de nucleación, la presencia de especies despolimerizantes y la estabilización de especies catiónicas con aniónicas.
- El titanio, el cinc y el aluminio son todos óxidos de mayor temperatura que la sílice y, por lo tanto, deben ser termodinámicamente más estables que la sílice. El titanio y el aluminio forman óxidos básicos mientras que el silicio forma un óxido ácido. Por lo tanto, termodinámicamente habrá una predisposición hacia la formación de estructuras primarias de aluminio sílice y titanio sílice. Esta predisposición se ilustra claramente en la química de minerales donde los aluminosilicatos forman una parte importante de la estructura de la tierra.
- A medida que se enfría el material fundido, se formarán grupos. El tamaño y la forma de los grupos estarán controlados por varios factores:
 - El equilibrio entre el ácido de Lewis (sílice) y la base de Lewis (alúmina). Si el sistema tuviera carga neutra, entonces estos componentes formarían una matriz amorfa infinita.
- La presencia de óxidos tales como Na₂O, K₂O, CaO, etc. inhibirán la formación de los enlaces Si-O-Si, Al-O-Al o Si-O-Al, lo que crea terminaciones X-O. Si la temperatura es alta, entonces la formación de la matriz se determinará por la diferencia de temperatura entre la del material fundido y la de la formación de la especie particular. Si la concentración de la especie con carga positiva es alta, entonces será posible imaginar que se forman estructuras de tipo pseudomicela. Estas micelas se combinarán para formar una matriz amorfa a medida que el vidrio se enfría. Si el material fundido se enfría rápidamente, entonces será posible que estas estructuras mantendrán y afectarán las propiedades físicas que se crean.
 - La extensión de la estructura se afectará por la presencia de óxidos formadores de estructuras tales como cinc y titanio. Estos nuclearán la propagación de los grupos en el material fundido.
 - La presencia de borato limitará la propagación de las estructuras de óxido de sílice o de aluminio, lo que reduce el punto de fusión y suprime la propagación de los grupos.

La composición del vidrio afectará la naturaleza de la estructura formada. Si el color se asocia con transiciones electrónicas de, por ejemplo, cobalto, en el vidrio, entonces es razonable suponer que tendrá que estar en un estado cargado y que este estado se regirá por el equilibrio de carga en el sistema. La teoría nos dice que el centro de color se asociará, usualmente, con una estructura coordinada alrededor del pigmento. Si el cobalto puede formar un estado de oxidación inferior, perderá la coordinación y su color. La coordinación octaédrica logrará el desdoblamiento de Russell Sanders usualmente asociada con el color azul. La coordinación se regirá por los grupos que se unan al centro de color. Es razonable suponer que la primera armazón de coordinación será oxígeno y que la segunda puede contener sílice, alúmina o titanio. El que estos elementos formen la estructura estará determinado por cuál puede formar la armazón de coordinación más estable. La sílice tenderá a formar una estructura tetraédrica, mientras que la alúmina formará una octaédrica. Por lo tanto, la teoría sugiere que para que se observe el color, será importante que el centro de color se forme en el material fundido y se mantenga durante el proceso de enfriamiento rápido. Si el contenido de carga positiva es alto, entonces el cobalto mantendrá su alto estado de oxidación. Sin embargo, si el contenido de carga positiva es bajo, entonces habrá una tendencia a que el cobalto se reduzca a un estado de oxidación inferior incoloro.

Ejemplos

40

45

50

55

5

Se darán ahora ejemplos de métodos y formulaciones que ilustran la invención.

Se produjo una escama de vidrio de color dorado/marrón en varias ocasiones cuando la formulación inicial se basó en la formulación LAG6 (Tabla 2) de Glassflake Ltd pero con la adición de un metal de transición. Cuando se produce escama de vidrio LAG6 estándar, es blanca, independientemente del grosor. Sin embargo, ligeras modificaciones de la formulación, concretamente la adición de agentes colorantes tales como óxido de hierro, óxido de manganeso y óxido de bismuto, producen escamas de vidrio ligeramente coloreadas (serie UVRB), la más fuerte de las cuales, una escama dorada/marrón, se produjo con la adición de bismuto y dióxido de titanio. Se presentaron la separación de fases y algo de cristalización en la serie de vidrio UVRB.

5	
10	
15	
20	

25

30

35

40

45

50

55

Óxido	Peso (%)			
	LAG6	UVRB1	UVRB2	UVRB3
SiO ₂	70,35	68,27	64,06	58,80
Na ₂ O	7,98	7,17	6,95	8,76
Al ₂ O ₃	3,15	3,22	3,57	3,79
K ₂ O	1,93	1,76	1,75	1,91
CaO	1,84	1,87	0,91	3,87
MgO	1,30	1,24	0,55	1,00
B ₂ O ₃	11,87	10,58	7,68	7,56
Fe ₂ O ₃	0,08	3,11	4,04	3,99
Bi ₂ O ₃		1,33	2,00	1,96
MnO ₂			6,35	6,27
TiO ₂	1,51	1,33	2,01	1,96
ZnO		0,11	0,13	0,13
Grosor de Escamas (µm)	1	-	0,4-1,8	0,57-2,41

Tabla 2 Composiciones UVRB basadas en LAG6 que fabricaron escamas doradas

Por el contrario, las formulaciones basadas en escamas de vidrio ECR no produjeron escamas de vidrio coloreado en absoluto (Tabla 3). La escama de vidrio fue blanca.

Óxido	Peso (%)			
	ECR	UVRA1	UVRA2	UVRA3
SiO ₂	64,62	66,49	62,92	66,49
Na ₂ O	11,15	10,71	11,98	10,71
Al ₂ O ₃	4,87	4,72	4,75	4,72
K ₂ O	2,24	2,29	2,31	2,29
CaO	6,00	6,15	6,82	6,15
MgO	2,30	2,36	2,38	2,36
B ₂ O ₃	5,16	3,78	4,36	3,78
Fe ₂ O ₃	0,08	0,36	0,35	0,36
Bi ₂ O ₃		0,06	0,00	0,06
TiO ₂	0,30		1,03	
ZnO	3,28	3,08	3,10	3,08
Grosor de Escamas (µm)	1,0	0,8	0,32-0,5	0,3-0,5

Tabla 3 Composiciones de UVRA basadas en ECR que produjeron escamas blancas

60 La difracción de rayos X de polvo se realizó en escamas de vidrio ECR estándar y escamas de vidrio UVRB2 después de moler las escamas en polvos finos. Los resultados muestran que las escamas de vidrio ECR son completamente amorfas, mientras que las escamas de vidrio UVRB2 son parcialmente amorfas y parcialmente cristalinas. Esto sugirió que la cristalinidad de UVRB2 es el factor significativo en la coloración de la escama.

El dióxido de titanio es un óxido intermedio y puede actuar como un ácido y una base. Por lo tanto, puede desestabilizar un vidrio monofásico debido a los efectos de coordinación. La separación de fases puede surgir debido a las diferencias

de carga entre los iones que forman la red principal, En base a los resultados de las series UVRA y UVRB, es posible conformar las siguientes conclusiones:

- El grosor de las escamas es irrelevante en la producción de escamas doradas/marrones. El grosor varía de 300 nm a 2 micras, y aún permanecen coloreadas.
- Se presentan agentes de nucleación (TiO₂ y ZnO) en ambos tipos de vidrio. Es probable que la presencia de dióxido de titanio en la serie UVRB haya catalizado la separación de fases presentada. La separación de fases es menor y, por lo tanto, es probable que el dióxido de titanio se comporte, además, como un agente de nucleación para la cristalización. Los agentes colorantes en estos vidrios están presentes en cantidades suficientes para propagar los cristales en los sitios de nucleación de dióxido de titanio formados. Esto contrasta con la serie UVRA, donde los agentes colorantes están presentes en cantidades insuficientes para ser capaces de producir una escama coloreada en una escala submicrométrica, aun cuando la escama puede ser parcialmente cristalina debido a la presencia de agentes de nucleación.
- Para lograr escamas de vidrio coloreado, debe existir una combinación de agentes de nucleación y cantidades suficientes de agentes colorantes, porque trabajan juntos, en sinergia. Se produjeron escamas doradas/marrones hasta cierto grado en todas las formulaciones de UVRB a pesar de los diferentes agentes colorantes usados. Por lo tanto, el estado de oxidación de los óxidos de metales de transición debe controlarse para producir diferentes colores
- Para confirmar la teoría anterior de que el color surge en la escala submicrométrica en escamas de vidrio, debido tanto a los agentes de nucleación como los agentes colorantes que están presentes en cantidades suficientes, se produjeron más vidrios y se escamaron, Las dificultades en la fusión de los lotes del tipo LAG6 significaron que se usaron formulaciones de ECR. Los agentes de nucleación (TiO₂ y ZnO) permiten que la red de vidrio se reacomode atómicamente y cree organizaciones de largo alcance, esenciales para la cristalización. Se añadieron agentes colorantes en cantidades suficientes (mayores) para propagar cristales sobre los núcleos. Como consecuencia, se produjeron escamas coloreadas mediante el uso de la formulación ECR como iniciador. Las escamas de vidrio que contienen cobarto son de color azul intenso.

30 Ver (Tabla 4),

5

10

15

35

40

45

50

55

60

65

Óxido	% en peso
SiO ₂	61,97
Na₂O	11,08
Al ₂ O ₃	4,67
K₂O	2,15
CaO	5,79
MgO	2,20
B ₂ O ₃	5,22
Fe ₂ O ₃	0,07
TiO ₂	0,34
CoO	2,15
ZnO	4,35
	100,00

Tabla 4 Formulación (basada en ECR) para producir escamas de vidrio azules intensamente coloreadas en un grosor submicrométrico

Esta formulación ha producido escamas de vidrio que tienen un grosor que varía de 500 a 200 nm, Son aun intensamente coloreadas en el grosor más bajo. La formulación difiere de la serie UVRA en que tiene niveles más altos del agente colorante. Difiere de la serie UVRB ya que tiene niveles más bajos de TiO_2 y niveles más altos de ZnO, pero es similar ya que tiene altos niveles de agente colorante, Por lo tanto, es posible concluir que cualquiera de TiO_2 o ZnO puede usarse como agente de nucleación, siempre que el agente colorante esté presente en cantidades mayores que \sim 2 %. Es ventajoso usar ZnO en lugar de TiO_2 , ya que grandes cantidades de TiO_2 aumentan la viscosidad del vidrio fundido y la temperatura de fusión, y contribuyen aún más a la separación de fases.

Aunque se han usado dos vidrios muy diferentes para producir un vidrio coloreado submicrométrico, otros pueden usarse siempre que los agentes de nucleación y colorantes estén presentes en cantidades apropiadas. Además, existen algunos minerales tal como el basalto, que ya tienen el equilibrio correcto de elementos para producir color, como

ES 2 658 152 T3

material de partida y solo necesitan pequeñas adiciones de los agentes colorantes correctos para producir un vidrio coloreado/cerámica en un nivel submicrométrico.

Conclusiones

5

Intentos anteriores no tuvieron éxito en producir escamas de vidrio coloreado a niveles bajos y submicrométricos. La falta de agentes de nucleación en la formulación explica por qué el color no se vio en estos experimentos.

10

Las escamas de vidrio dorado se produjeron cuando estuvo presente TiO2 (~2 %) y estaban presentes agentes colorantes (al menos 3 % de un agente colorante). Sin embargo, se produjeron escamas de vidrio blanco cuando estaban presentes agentes de nucleación, pero los agentes colorantes solo estaban presentes en niveles bajos (<0,4 %). A partir de esto, fue posible concluir que se requieren tanto agentes de nucleación como colorantes para producir escamas coloreadas.

A partir de investigaciones realizadas, y las escamas de vidrio producidas, es posible fabricar escamas de color azul pálido mediante el uso de óxido de cobre y escamas intensamente coloreadas (en un grosor submicrométrico) mediante el uso de óxido de cinc como principal agente de nucleación (el dióxido de titanio está presente en pequeñas

15

cantidades) y óxido de cobalto como el agente colorante. El aumento del nivel de óxido de cobalto produce escamas de vidrio coloreado más oscuras. 20

La formulación ECR puede tomarse y modificarse (como en la Tabla 4) para producir una gama de escamas de vidrio coloreado. Es importante controlar las condiciones de reacción y los estados de oxidación de los óxidos de metales de transición para obtener los colores deseados,

25

La Tabla 5 muestra las posibles combinaciones para proporcionar una gama de colores cuando se usan los niveles correctos en el vidrio de ECR que contiene suficiente óxido de zinc u óxido de titanio como agentes de nucleación.

30

35

40

Color del vidrio	Agente colorante necesario
Azul	CoO + CuO
Verde azul	Fe ₂ 0 ₃ + CoO
Negro	Fe ₂ O ₃ +MnO ₂ +NiO+CoO+CuO en condiciones oxidantes
Rubí de cobre	Cu₂O en condiciones reductoras
Violeta rosa	MnO ₂ +CoO en condiciones oxidantes
Amarillo canario	TiO ₂ +CeO ₂
Verde	FeO en condiciones oxidantes
Verde azul	FeO en condiciones oxidantes

Tabla 5 Agentes colorantes para usarse en formulaciones que contienen agentes de nucleación para producir escamas de vidrio coloreado

45

ES 2 658 152 T3

Reivindicaciones

5

- 1. Escama de vidrio con un grosor inferior a 10 µm y que se colorea en todo el volumen del material, la escama que comprende tanto un agente de nucleación como un agente colorante; donde la escama comprende un agente colorante seleccionado de uno o más de óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido férrico, dióxido de manganeso, óxido de níquel y óxido de cerio y en donde la escama de vidrio al menos es parcialmente cristalina y/o incluye uno o más grupos.
- Escama de vidrio de conformidad con la reivindicación anterior, en donde la escama tiene un grosor inferior a 5
 μm.
 - 3. Escama de vidrio de conformidad con la reivindicación 2, en donde la escama tiene un grosor inferior a 2 µm.
- 4. Escama de vidrio de conformidad con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la escama tiene un grosor inferior a 1 μ m.
 - 5. Escama de vidrio de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde la escama tiene un grosor de 200 a 500 nm.
- 20 6. Escama de vidrio de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la escama comprende dióxido de titanio y/u óxido de cinc.
 - 7. Escama de vidrio de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la escama comprende un agente colorante presente en una cantidad de al menos 2 % en peso.
- 8. Un método para producir escamas de vidrio coloreado que tienen un grosor inferior a 10 μm, el método que comprende incorporar en las escamas de vidrio un agente de nucleación y un agente colorante y calentar las escamas para cambiar el grado y/o la naturaleza de su cristalización; en donde el agente colorante se selecciona de uno o más de óxido de cobre, óxido de cobalto, óxido férrico, dióxido de manganeso, óxido de níquel y óxido de cerio.