

190755



190755

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE AZUL DE ULTRAMAR", a fa-
vor de la Sociedad estadounidense INTERCHEMICAL CORPORATION, domi-
ciliada en 350 Fifth Avenue, NEW YORK 1, New York.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fa-
bricación de azul de ultramar y reivindica el proveer un nuevo y e-
conómico método para su producción.

5 El azul de ultramar es un sulfuro conteniendo alumino-silicato
de sodio teniendo una estructura cristalina muy parecida a la de las
zeolitas. El color azul es atribuido a la presencia de sulfuros com-
plejos en la red cristalina. Es ampliamente empleado como un pigmen-
to azul en pinturas, tintas, papel, etc.

10 El azul de ultramar es producido comercialmente por calcinación,
bajo condiciones variadas y en diversos tipos de aparatos, de una
íntima mezcla de kaolín con igual peso, aproximadamente, de carbo-
nato y/o sulfato de sodio y azufre y con una pequeña cantidad de ma-
teria carbonosa tal como alquitrán, resina o carbón de madera. Algu-
nas veces se incluye también en la mezcla una pequeña cantidad de

190755



sílice. Los ingredientes y proporciones son amenudo variados con objeto de obtener productos que tengan diferentes propiedades. Por ejemplo, cuando es usado el sulfato de sodio sin carbonato de sodio, se obtiene un producto verdoso débil, bajo en poder cubridor y pobre en resistencia a los ácidos, y cuando se usa el carbonato sin el sulfato, junto con alguna sílice y un alto porcentaje de azufre, se obtiene un producto rojizo obscuro con mejoradas potencia cubridora y resistencia a los ácidos.

En un método, la mezcla es calcinada, con exclusión del aire, en crisoles cubiertos, cilíndricos o cónicos de arcilla, u otros materiales, refractarios situados uno sobre otro en una mufla u horno de manga, durante 7 a 10 horas, a una temperatura "entre el rojo y el blanco soldante". Esta operación produce un verde ultramar. El tiempo exacto y la temperatura de calcinación dependen de los ingredientes y de sus proporciones, del tamaño y forma de los crisoles, de las dimensiones del horno, etc. Al final de la calcinación se permite el enfriamiento del horno, cuyo proceso dura generalmente de 2 a 3 días. Los crisoles son entonces retirados y el verde ultramar fundido es quebrantado y molido en seco en barriles rotatorios, molinos a bolas, molinos cónicos o pulverizadores, etc., y tamizado para separar las partículas gruesas. El verde ultramar es entonces intimamente mezclado con azufre finamente molido en la proporción de azufre de un 7 a un 10% y tostado a "un rojo medio a un rojo brillante" en una mufla, retorta, horno cilíndrico, o de cualquier otro tipo. El azufre, en lugar de ser previamente mezclado con el verde ultramarino, puede ser intermitentemente añadido durante la operación del tueste. Ello funde y calcina según el aire es admitido, se forma y escapa el anhídrido sulfuroso, y el color verde cambia gradualmente a azul. La operación del tostado dura de 2 a 3 días. El producto azul tostado es finalmente lixiviado para separar sales solubles, mo-

190755 10



lido húmedo, secado y molido seco.

En otro método, amenudo llamado procedimiento directo, la mezcla es calcinada, con alguna admisión de aire, o en orisoles o marmitas cubiertas, situadas una sobre otra en horno de mufla, o simplemente esparciéndola sobre el piso de la mufla. Cuando se trabaja de acuerdo con este método el calentamiento del horno es lento hasta los 800° C. aproximadamente, y se mantiene a esta temperatura hasta que retirada una muestra indica que la operación há terminado. En-tonces se cierra el horno y se le deja enfriar. El período de calentamiento usualmente abarca de 6 a 8 dias.

Estos métodos tienen ciertas desventajas inherentes. Consumen mucho tiempo, requieren amenudo de 10 a 14 dias, o mas, para obtener el producto terminado, y son de difícil control. Ellos dán como resultado masas fundidas duras. En ambos métodos el procedimiento incluye la formación de una zeolita por fusión del kaolín con carbonato y/o sulfato de sodio, la simultánea formación de polisulfuro de sodio por reacción del azufre y el sodio en carbonato y/o sulfato bajo condiciones reductoras, y la reacción simultánea de la zeolita con polisulfuro. A esta alta temperatura de formación de zeolita, la estructura es compacta y menos susceptible a la entrada del mas bién amplio eslabonaje del polisulfuro en la red cristalina. La reacción de formación del polisulfuro es un equilibrio y se requiere un exceso de azufre para una formación de los deseables altos polisulfuros Na_2S_3, Na_2S_4 , etc. Bajo las condiciones de alta temperatura de la operación requerida para la reducción del carbonato y/o sulfato de sodio, estos polisulfuros de elevado contenido en azufre pueden no formarse, debido a la pérdida de azufre por volatilización. Es de creer que la intensidad del color azul y fuerza coloreante del pigmento depende, por lo menos en parte, de la cantidad de azufre transportada por el sodio a la red cristalina, y que, por lo tanto, la forma-

190755



ción de polisulfuros mas altos es extremadamente importante.

Há sido ya propuesto substituir el kaolín de los anteriores procedimientos por una zeolita; sin embargo, esto puede, o no, aportar una ventaja; si es empleada una zeolita artificial en lugar de kaolín, el coste de material bruto es materialmente aumentado, mientras que si se emplea una zeolita natural, el procedimiento tiene el inconveniente de operar con un material crudo de composición variable conduciendo a productos que, similarmente, son de calidad variable.

El autor de esta invención há descubierto un producto superior el cual puede ser obtenido en calidad conveniente por el uso del aluminato de sodio y sílice en unión de azufre y un agente reductor tal como alquitrán o resina, y una sal de sodio, tal como carbonato de sodio. Es preferible calentar una mezcla íntima de estas sustancias en ausencia de condiciones oxidantes a una temperatura superior a los 600° C., preferiblemente de 750° C hasta 900° C, durante un período de tiempo que vá desde veinte minutos a tres horas, preferiblemente permitiendo el enfriamiento desde unos 450 a 600° C. y oxidando a esta temperatura con una lenta admisión de un agente oxidante tal como aire y/o anhídrido sulfuroso u óxido nítrico durante un período de tiempo desde 30 minutos a 3 horas. El producto resultante es separado del horno, lavado y molido.

En lugar del carbonato de sodio y alquitrán, cuyos materiales hán sido usados en reacciones ultramarinas por muchos años, el autor de esta invención prefiere usar sulfuro de sodio o una sal orgánica de metal alcalino tal como acetato de sodio, oxalato de sodio, citrato de sodio o propionato de sodio. En general, la relación de carbón a sodio sería relativamente baja. Pueden ser usados otros compuestos de sodio que se descomponen a la temperatura de ebullición, o por debajo de ella, del azufre, tales como compuestos

190755



orgánicos donde la relación de carbón a sodio es relativamente mas alta, por ejemplo, las sales de sodio de ácidos grasos de larga cadena, con cuyo empleo se provee suficiente exceso de azufre que está presente para combinarse con el carbono que queda libre en la descomposición de la sal para formar bisulfuro de carbono que sale de la zona de reacción. Es de creer que el empleo de sales orgánicas de sodio controlan el exceso de alcalinidad en todas las fases de la reacción tal como ocurre en el procedimiento conocido en el que es empleado el carbonato de sodio. Los compuestos de sodio se descomponen en el punto de ebullición, o por debajo de él, del azufre, y durante la descomposición el sodio se combina con el azufre para formar partículas extremadamente pequeñas de polisulfuro de sodio en íntima asociación con el compuesto aluminato-silíceo.

Se notará que en esta invención se prefiere operar con una temperatura de oxidación relativamente mas baja que aquella que generalmente se emplea en los procedimientos conocidos. Es sabido que la conversión de azul de ultramar está acompañada por la separación de óxido de sodio como sulfato de sodio. También es sabido que el anhídrido sulfuroso es oxidado mas eficazmente a una temperatura de 400 a 500° C., aproximadamente. Al parecer pues, no se ha sabido que puede ser obtenido un producto superior, particularmente en poder coloreante, mediante la conversión del verde ultramar en azul de ultramar en muy corto tiempo y a una temperatura relativamente baja cual es la que se usa en esta invención. Es de creer que el sulfato de sodio es formado por la reacción del anhídrido sulfúrico con aquella parte del óxido de sodio que es mantenida mas bien suelta sobre la superficie de la red cristalina, y que esta formación de sulfato de sodio y la oxidación del verde ultramar a azul ultramar que la acompaña tienen lugar mas rápidamente a la temperatura mas adecuada para la oxidación del anhídrido sulfuroso a sulfúrico,

190755



a cuya temperatura la concentración de anhídrido sulfúrico es la mas elevada.

El procedimiento de calcinación, según este invento, puede ser llevado a cabo de diversas maneras y con distintos tipos de equipo.

5 Pueden emplearse crisoles cubiertos en hornos de mufla, puede esparcirse el material sobre el piso del horno de mufla, o puede usarse cualquier tipo de horno de cochura continua o por hornadas. Si se desea, el producto verdoso puede ser apagado en agua, lavado y secado antes de la calcinación oxidante, o puede ser, y preferiblemente és, oxidado sin retirarlo del horno.

10 Puede ser también ventajoso agregar una pequeña cantidad de un compuesto polar-no-polar tal como un jabón de sodio de un material tal como un ácido graso, resina o ácido sulfónico lignificado, durante la mezcla de los materiales secos. Esta pequeña adición evita la aglomeración y facilita asimismo la obtención de una mezcla uniforme de los ingredientes. Evidentemente, si es empleada una sal de sodio de un ácido graso como el antes mencionado descomponible sólido, ello sirve a un doble fin.

20 En el empleo de mezclas de aluminato de sodio y sílice, se ha encontrado en esta invención que el mejor resultado puede ser obtenido por un control cuidadoso de las proporciones del contenido en alúmina y sílice. Para tal óptimo resultado la relación de sílice a alúmina sobre una base molecular podría ser del orden de 2.00 a 3.00. Relaciones dentro de este grado producen consecuentemente buen azul de ultramar, mientras que los mejores azules son obtenidos entre 25 2.40 y 2.80. Se ha encontrado en esta invención que los materiales crudos de las variedades corrientes del comercio son en general satisfactorios pero si el contenido en hierro de la sílice es excesivo, hay una tendencia hacia la decoloración. Sin embargo, en esta 30 invención se ha encontrado que lavando la sílice con ácido sulfú-

190755

100



rico caliente reduce el contenido de hierro a un nivel satisfactorio.

Otros metales alcalinos o aloalino-terrosos pueden ser substituidos en lugar del sodio en el indicado procedimiento. Mientras las sales de sodio producen generalmente un producto por lo menos tan bueno como cualquier otra sal metálica y son además la más baratas, pueden ser producidos colores aceptables con cualquiera de las mencionadas sales metálicas.

Daremos algunos ejemplos del procedimiento objeto de esta invención;

Ejemplo 1º.- Se hace una mezcla que contiene; 20.6 libras de sílice, 26.9 libras de aluminato de sodio (graduación 90%). 15.0 libras de acetato de sodio anhidro, 1.5 libras de jabón altamente aceitoso y 78.0 libras de azufre, mediante el revolverlas durante 3 horas en molino de porcelana. Entonces se carga el polvo resultante en un horno de mufla alrededor de los 500º C. Esta temperatura se eleva gradualmente a 850º C., mientras se excluye el aire, y se mantiene así por 45 minutos. Durante este tiempo el azufre se volatiliza y se recoge en su escape para futura utilización.

Después se deja enfriar el horno hasta los 500º C., aproximadamente y se mantiene así durante 3 horas, mientras se introduce una mezcla de aire y anhídrido sulfuroso. El producto calcinado es descargado en agua, lavado por decantación hasta privarlo sustancialmente de sales solubles en agua, molido húmedo en molino de bolas en porcelana, filtrado, lavado y secado.

Ejemplo 2º.- Se mezclan en tambor; 25.0 libras de aluminato de sodio comercial, 24.4 libras de tierra diatómea, 19.0 libras de acetato de sodio anhidro, 1.5 libras de resinato de sodio y 78.0 libras de azufre meramente pulverizado, el producto resultante es cargado en un horno de mufla que há sido calentado previamente a

190755



500° C. La temperatura del horno es traída entonces gradualmente a 800° C. con exclusión de oxígeno, y continúa el procedimiento lo mismo que en Ejemplo 1º.

5 Ejemplo 3º.- En un tambor rotatorio se mezclan los elementos siguientes: 24.3 libras de aluminato de sodio comercial, 25.1 libras de tierra diatómea, 25.0 libras de citrato de sodio (graduación comercial), 78.0 libras de azufre pulverizado y 1.5 libras de estearato de sodio. El polvo resultante es cargado en horno frío y se eleva gradualmente la temperatura a 850° C. manteniéndolo en ella durante una hora y siguiendo luego como en el Ejemplo 1º.

10 Ejemplo 4º.- Se mezclan en tambor rotatorio; 27.0 libras de aluminato de potasio, 24.4 libras de sílice comercial, 20.0 libras de acetato de potasio, 1.5 libras de estearato de potasio y 78.0 libras de azufre, mezcla que dura 3 horas. El polve resultante es cargado al cabo de ellas en un horno a 500° C., y se sigue como en el Ejemplo 1º.

15 Ejemplo 5º.- Se revuelven durante 3 horas en molino de porcelana los mezclados elementos siguientes; 25.5 libras de sílice, 25.0 libras de aluminato de sodio comercial, 56.0 libras de estearato de sodio y 312 libras de azufre finamente molido. La hornada es cargada entonces en un horno de mufla a 500° C. y se continúa el procedimiento como en el Ejemplo 1º.

20 Ejemplo 6º.- Se hace una mezcla a fondo de; 25.5 libras de sílice, 25.0 libras de aluminato de sodio comercial, 20.0 libras de carbonato de sodio anhidro finamente molido, 120.0 libras de azufre pulverizado y 20.5 libras de resina, cuya mezcla se efectúa en molino de porcelana y se carga en un horno de mufla a 500° C. siguiendo después análogamente al Ejemplo 1º.

25 Ejemplo 7º.- Se hace una mezcla revolviendo los ingredientes siguientes; 28.0 libras de aluminato de potasio, 23.6 libras de tierra

30



190755

diatómea, 170.0 libras de azufre elemental, 30.0 libras de carbonato de potasio anhidro y 22.0 libras de resina, cuya mezcla se hace durante 5 horas, al cabo de las cuales es descargada en una máquina de granular. Los granos resultantes son transferidos a un
5 horno de mufla y calentado gradualmente a 850° C. y mantenido a esa temperatura por 2 horas. Durante este tiempo el azufre escapa y es recogido para nueva utilización, siguiendo luego el procedimiento análogamente al Ejemplo 1°.

Ejemplo 8°.— En un mezclador se revuelven durante 6 horas; 22.5
10 libras de sílice, 25.0 libras de aluminato de sodio comercial, 12.0 libras de monosulfuro de sodio (9 H₂O), 120.0 libras de azufre pulverizado y 1.5 libras de sulfonato de sodio lignificado. Después se las descarga en un horno de mufla a 500° C. y se continua análogamente al Ejemplo 1°.

Ejemplo 9°.— En un tambor rotatorio y durante 4 horas se mezclan; 15
21.0 libras de sílice, 25.0 libras de aluminato de sodio comercial, 20.0 libras de polisulfuro de sodio comercial, 78.0 libras de azufre pulverizado y 1.5 libras de resinato de sodio. Después la hornada es cargada en un horno de mufla a 500° C., siguiendo el procedimiento análogamente al Ejemplo 1°.

Ejemplo 10°.— La mezcla preparada en el Ejemplo 1° fué calentada
20 como antes a 850° C. bajo condiciones no-oxidantes durante 45 minutos. En lugar de dejar bajar la temperatura se la mantuvo a esos 850° C. por media hora mientras pasaba a través de la mufla anhídrido sulfuroso. El producto calcinado fué lavado y molido como
25 antes.

Ejemplo 11°.— Fué repetido otra vez el Ejemplo 1° con el empleo de anhídrido sulfuroso solamente durante la reacción oxidante a 500°C.

Ejemplo 12°.— La mezcla preparada según el Ejemplo 1° fué cargada
30 en una mufla a 500° C., traído lentamente a 800° C., y mantenido

190755



en ella por dos horas, con exclusión de aire. Sin caer la temperatura fué admitido aire durante hora y media. La masa calcinada es entonces terminada como en el Ejemplo 1º.

5 El invento, dentro de su esencialidad, puede ser objeto de variantes de detalle fuera de los límites de los ejemplos precedentes que hán sido dados a título ilustrativo, mas no limitativo, y cuyas variantes quedarán asimismo protegidas siempre que encajen en el espíritu de las reivindicaciones que se detallan a continuación.

190755



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5 1.- Procedimiento para la fabricación de azul de ultramar, caracterizado por el hecho de, calentar una mezola conteniendo, un aluminato de metal alcalino o alcalino-terroso, tal como aluminato de sodio, sílice, por ejemplo, tierra diatómea, azufre, un compuesto de metal alcalino o alcalino terroso, preferiblemente una sal de sodio, y un agente reductor, tal como alquitrán o resina, en ausencia de condiciones oxidantes a una temperatura sobre los 600° C., 10 preferiblemente de 750 a 900° C., durante 20 minutos a tres horas, cambiando la atmósfera ambiente a condiciones de oxidación, continuando el calentamiento bajo condiciones oxidantes y a temperatura del orden de 450 a 900° C. durante media a tres horas, enfriando y lavando el producto resultante.

15 2.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado porque, aluminato de sodio y sílice finamente dividida son empleados, aproximadamente, en las proporciones de 2.0 a 3.0 (por ejemplo, 2.4 a 2.8).

20 3.- Procedimiento, según se reivindica en la 2, caracterizado porque, se emplea sílice finamente dividida y lavada en ácido.

4.- Procedimiento, según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, se emplea un exceso de azufre.

25 5.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado porque, por lo menos una parte del agente reductor carbonoso en mezcla con un sulfuro conteniendo sal de un metal alcalino o alcalino terroso, azufre, un aluminato de un metal alcalino-terroso y sílice, es substituido por un carbono conteniendo sal de un metal alcalino o alcalino-terroso.

190755



5 6.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado porque, por lo menos parte del azufre en mezcla con el agente reductor carbonoso, un aluminato de un metal alcalino o alcalino-terroso y sílice, es substituido por un sulfuro conteniendo sal de un metal alcalino o alcalino-terrosos

7.- Procedimiento, según se reivindica en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, a los materiales crudos se les añade hasta un 5% de un compuesto polar-no polar, tal como jabones y sales de ácido sulfónico lignificado.

10 8.- Procedimiento, según se reivindica en una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el calentamiento en ausencia de condiciones oxidantes es llevado a cabo por encima de los 800° C.

15 9.- Procedimiento, según se reivindica en una cualquiera de precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el calentamiento bajo condiciones oxidantes es llevado a cabo a una temperatura entre los 500 y los 600° C.

20 10.- Procedimiento, según se reivindica en una cualquiera de las precedentes, caracterizado porque, el calentamiento bajo condiciones oxidantes se efectúa durante una hora, por lo menos.

11.- Procedimiento, según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el calentamiento bajo condiciones oxidantes se hace por admisión de aire y/o un gas oxidante tales como óxidos de azufre u óxido nítrico.

25 12.- Procedimiento para la fabricación de azul de ultramar.

Según se describe u reivindica en la presente memoria que conste de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 10 de Diciembre de 1949.

INTERCHEMICAL CORPORATION.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

