



264344

264344

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a favor de DOW-UNQUINESA, S.A., localizada en Axpe - Bilbao
(Vizcaya), por :

"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE α FeOOH"

La obtencion de pigmentos amarillos de óxido de
hierro constituídos esencialmente por cristales de α FeOOH
gohetita, consiste fundamentalmente en la oxidacion de una
solucion de SO_4Fe en presencia de unos nucleos cristalinos
5 de hidróxido de hierro parcialmente oxidados, a una tempera-
tura de 70-80°C y utilizando un agente neutralizante de la
acidez producida en la hidrólisis de la sal férrica.

El reactivo oxidante normalmente utilizado es el
aire y el agente encargado de neutralizar la acidez es la
10 chatarra de hierro que además suministra de forma continua

264344



el SO_4Fe consumido.

Ambos reactivos pueden sustituirse por otros equivalentes y en la literatura de patentes vienen descritos muchos procesos en los que se sustituyen el aire y la chatarra de hierro por otros reactivos.

En el caso de la sustitucion de la chatarra hay una amplia gama de sustancias que pueden sustituirla y que han sido descritas en distintas patentes: CO_3Ca , cal, CO_3Na_2 , NaOH, amoniaco gas y en solucion, etc.

Algunas patentes se refieren al empleo de MgO, como por ejemplo, la patente inglesa 550.691 (20 enero, 1943), de Evans, A.J., y la norteamericana 2.255.607 (9 septiembre 1941) de Ayers, J.W. y Flews, G.. En la primera el óxido de hierro precipitado es de composicion indefinida, sin ninguna característica pigmentaria; y en la segunda, se trata de un proceso que sigue la línea clásica de los basados en el empleo de chatarra como neutralizante, empleándose exclusivamente el MgO para la preparacion inicial de núcleos.

El procedimiento a que se refiere esta patente se basa en el empleo del MgO ó CO_3Mg como agente neutralizante a todo lo largo del proceso de obtencion de óxidos de hierro amarillos de estructura α FeOOH gohetita.

Si la adicion del MgO ó CO_3Mg se realiza sin ninguna técnica o cuidado especial se formará primeramente hidróxido ferroso amorfo que por posterior oxidacion con el aire dará γ -FeOOH lepidocrocita u óxidos de hierro hidratados amorfos de tamaño de grano muy fino. Todos estos productos no tienen propiedades pigmentarias, son de colores oscuros y no poseen suficiente poder cubriente por lo cual su presencia en el producto final disminuye la calidad de éste si no

264344



lo inutilizan completamente.

Los aspectos principales, objeto de la presente patente son :

5 1ª la utilizacion como agente neutralizante en la produccion de óxidos de hierro amarillos del MgO ó CO_3Mg .

2ª la forma de añadir este agente neutralizante para que el óxido de hierro formado sea de buena calidad, constituido principalmente por α - $FeOOH$.

10 Para evitar los inconvenientes expuestos anteriormente el MgO ó CO_3Mg se añade en forma de dispersion acuosa obtenida por molienda del MgO con agua en un molino de bolas o molino tipo coloidal. La concentracion de la dispersion puede oscilar entre 30-60 gr/l. de MgO . Se pueden utilizar
15 diversos agentes dispersantes para la mejora de la dispersion y molienda siempre que no interfieran en el proceso posterior.

Ejemplo 1ª.- Preparacion de los núcleos. 150 gr. de MgO se muelen a la temperatura ambiente en un molino de
20 bolas o molino coloidal con 3 litros de agua, durante 2 a 3 horas. A continuacion se añaden 5 l. de solucion de SO_4Fe de 220 gr/l. y se sigue moliendo durante 2 a 3 horas.

La suspension de hidróxido ferroso se pasa al reactor de 50 l. provisto de agitacion eficaz y calefaccion. Se
25 añaden 6 l. de solucion de SO_4Fe de 220 g/l y se diluye hasta 45 litros.

A continuacion se sube la temperatura a $30^{\circ}C$ y se pasa durante 5 a 6 horas una corriente de aire de 6 l/min. después de lo cual la suspension habrá tomado un color ma-
30 rron. Se sube la temperatura a $70-80^{\circ}C$ y se pasa una corrien-

264344



te de aire de 3 l/min., mientras simultáneamente se añade una dispersión de óxido o carbonato de magnesio en agua. Esta dispersión se prepara moliendo 60 gr. de MgO en 1 l. de agua en un molino de bolas o de tipo coloidal durante 5 a 6 horas.

La adición de suspensión de óxido o carbonato de magnesio se realiza a un ritmo de 5-8 cc/min., regulándose dicho caudal de forma que el pH de la solución se mantenga entre los límites de 2,5 a 3,5. A la vez se añade periódicamente al reactor una solución de SO_4Fe en cantidad suficiente para mantener la concentración de SO_4Fe en el reactor en 50 gr/litro. Después de 90 a 100 horas se da por terminada la operación obteniéndose una suspensión de óxido de hierro amarillo de excelente calidad. Se filtra, lava y seca. El rendimiento de la operación es de 2.600 gr. de pigmento amarillo de estructura α -FeOOH gohetita con trazas solamente de γ -FeOOH lepidocrocita según análisis diferencial térmico de la muestra. Las características de dicho pigmento son :

- tamaño grano medio 0,14-0,25 μ (método de permeabilidad)
- rechazo tamiz nº 325 0,07 %
- poder cubriente 67-83 m²/kg.
- absorción de aceite (método gardner) 55 %

(color amarillo intenso de tono variable según el tiempo de operación consiguiéndose tonos más oscuros prolongando el tiempo de operación o disminuyendo la cantidad de MgO añadido en la preparación de los núcleos).

En el caso del ejemplo presentado a título de ilustración se obtiene un pigmento de color amarillo claro, el cual empastado para formar una pintura con un aceite glicerof-



264344

tálico en la proporción de 10 partes de pigmento y 90 partes aceite gliceroftálico, da películas cuyas características cromáticas son las siguientes :

	brillantes (brightness)	27-28 %
5	longitud de onda dominante	579,9 m μ
	pureza de color	79,5 %

Si se prolonga más el tiempo de operación o se disminuye la cantidad de núcleos lo cual influye en el tamaño de grano del pigmento final, se obtienen colores amarillos más oscuros los cuales empastados en proporción 10 % de pigmento con un aceite gliceroftálico dan películas de las siguientes características cromáticas

	brillantes (brightness)	21-22 %
10	longitud de onda dominante	580,1 m μ
15	pureza de color	80 %

colores que son perfectamente comparables con los de los pigmentos actualmente en el mercado :

	<u>amarillo claro</u>	<u>amarillo oscuro</u>	
	brillantes	27,5 %	21,9 %
20	longitud de onda dominante	580 m μ	581 m μ
	pureza de color	74 %	75 %

Además se obtienen 40 litros de una solución de composición 200-250 gr/l. $SO_4Mg.7H_2O$ y 50 gr/l. SO_4Fe . Solución que se recicla introduciéndola en operaciones posteriores hasta que alcance la concentración de saturación de 33-34 %, a 50°C con lo que simplemente por enfriamiento a 20-25°C cristaliza el $SO_4Mg.7H_2O$ reciclando continuamente las aguas madres.

Si el sulfato de magnesio cristalizado se desea completamente exento de hierro, se tendrá el cuidado al final de



la operacion de no añadir solucion de SO_4Fe de forma que la concentracion de esta sal descienda prácticamente a cero cuando se de por terminada la operacion.

5 El ejemplo anterior se ha de considerar a título puramente ilustrativo, cabiendo introducir variaciones en la preparacion de los núcleos, temperatura de reaccion, concentracion de sulfato ferroso, etc., que entran totalmente dentro del campo cubierto por esta patente, y que pueden permitir obtener los diversos tonos amarillos de pigmentos de
10 óxido de hierro de interes comercial, constituidos por α FeOOH.

Del mismo modo, las soluciones de sulfato de magnesio pueden ser cristalizadas, en condiciones que permitan obtener las diversas sales de magnesio cristalizadas sencillas
15 o dobles, de acuerdo con la demanda del mercado.

N O T A

Los puntos de invencion propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invencion en España, son los siguientes:

20 12.- Un procedimiento de obtencion de α FeOOH de aplicacion como pigmentos amarillos de óptima calidad, a partir de una solucion de SO_4Fe (procedente de caparrosa o soluciones de la misma), por oxidacion de la misma con aire en presencia de núcleos de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ parcialmente oxidados y utili-

264344



zando como agente neutralizante una dispersion fina de MgO ó $MgCO_3$ en agua, en una concentracion cualquiera, aunque preferiblemente de 20 a 60 gr/litro.

5 2ª.- Un procedimiento para la obtencion de óxidos de hierro amarillos constituidos por α $FeOOH$ a partir de una solucion de SO_4Fe cuya concentracion se ha de mantener preferiblemente entre 10 y 100 gr/l. de $FeSO_4$; la cual se oxida mediante aire a temperaturas comprendidas entre 60-90°C., en presencia de unos núcleos cristalinos obtenidos por oxidacion del precipitado $Fe(OH)_2$ con aire a 25-30°C y utilizando 10 una relacion núcleos/ SO_4Fe que puede oscilar entre 1-3 moles de núcleos $Fe(OH)_2$ /12 moles SO_4Fe fuera de cuyos límites la reaccion es o muy lenta o el crecimiento de los cristales demasiado rápido.

15 3ª.- Un procedimiento para la obtencion de óxidos de hierro amarillos α $FeOOH$ de óptima calidad según las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que la solucion de SO_4Fe , en presencia de núcleos se oxida mediante aire a una temperatura que oscila preferiblemente entre 60-90°C y en el que el pH 20 de la solucion se mantiene entre los límites de 2,5-3,5 mediante la adicion dosificada de una dispersion fina del agente neutralizante que puede ser MgO ó MgCO en una concentracion que oscila preferiblemente entre 10-60 gr/l. de MgO.

25 Dicha dispersion se prepara por molienda en molino de bolas o molino coloidal del MgO con la cantidad correspondiente de agua durante 3 a 5 horas y a la cual se pueden añadir pequeñas cantidades de un agente dispersante siempre que no interfiera en la operacion posterior de precipitacion del óxido de hierro amarillo.

30 Durante la oxidacion de dicha solucion de SO_4Fe en

264344



presencia de nucleos se mantiene la concentracion de la solucion entre los límites de 10-50 gr/l. por adiccion de las cantidades convenientes de SO_4Fe .

5 4^o.- Un procedimiento para la obtencion de óxidos de hierro amarillos α $FeOOH$ basado en las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a de óptima calidad, en cuanto a pureza de color, brillantez y poder cubriente, empastados en la proporcion de un 10 % de pigmento con un 90 % de resina gliceroftálica de unas películas completamente opacas cuyas características cromáticas pueden regularse según la cantidad de nucleos iniciales del proceso y la duracion del mismo, entre los siguientes límites :

	<u>amarillo claro</u>	<u>amarillo oscuro</u>
brillantez (brightness)	28 %	21 %
15 longitud de onda dominante	579,5 m μ	581 m μ
pureza de color	79 %	80 %

determinados en el reflectómetro Hunter de 3 filtros, y cuyo poder cubriente oscila entre 67-83 m^2/kg .

20 5^o.- Un procedimiento para la obtencion de óxidos de hierro amarillos de óptima calidad según se indica en las anteriores reivindicaciones en el que simultáneamente se obtiene una solucion de SO_4Mg la cual se puede cristalizar por enfriamiento con o sin previa concentracion y cuyas aguas madres se reciclan al proceso. Esta solucion de SO_4Mg puede 25 obtenerse exenta de hierro con solo suspender la adiccion de sulfato ferroso al final de la operacion para que ésta termine cuando la concentracion de SO_4Fe es prácticamente nula.

30 6^o.- Un procedimiento de obtencion de α $FeOOH$, según el cual es posible aprovechar integralmente el subproducto de la fabricacion TiO_2 , caparrosa $SO_4Fe \cdot 7H_2O$, separan-



264344

do y recuperado el hierro según se indica en las reivindicaciones, 1ª, 2ª, 3ª y 4ª, en forma de un pigmento amarillo de óptima calidad, constituida por FeOOH , comparable a los pigmentos amarillos sintéticos obtenidos por otros procedimientos y aprovechando el SO_4 de la caparrosa para la obtención de sulfato de magnesio cristalizado y puro en sus diversas modificaciones, según lo indica la reivindicación 5ª.

7ª.- Un procedimiento de obtención de α FeOOH , todo según se describe en la presente Memoria y con los fines que se especifican.

8ª.- Un procedimiento de obtención de α FeOOH .

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

P.A.

Curley

sv. *la*