

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 8353-Sp.



304389

304389

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de pigmento de óxido de hierro".

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en LEVERKUSEN-Bayerwerk, Alemania.

=====

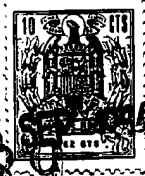
La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de pigmentos de óxido de hierro, conteniendo manganeso, de color castaño hasta negro.

5. Ya se conoce el obtener pigmentos de óxido



304389

- de hierro mezclando distintos óxidos de hierro - amarillo de óxido de hierro (Goetita) - rojo de óxido de hierro (hematita) - negro de óxido de hierro (Magnetita). Estos pigmentos mixtos tienen sin embargo la desventaja de que se desmezclan fácilmente en suspensión aceitosa, un fenómeno que se denomina flotación. Además las tonalidades de color no son resistentes a la temperatura. Ya por encima de los 180° se decoloran a rojo, ya que la goetita disocia agua y la magnetita se oxida.
- 5.
10. Se conoce además el mezclar óxidos de hierro y óxidos de manganeso, que sin embargo poseen asimismo las desventajas de los pigmentos mixtos.
- Además se propuso en la patente alemana 881 562 precipitar las sales férricas en presencia de sales de manganeso mediante medios básicos, donde en caso dado una parte del hierro (II) se oxida por soplado de aire a hierro (III) y según el contenido en manganeso se obtienen pigmentos castaños hasta negros. Los pigmentos obtenidos no forman sin embargo una fase unitaria. Además se forman según las condiciones de precipitación unos productos que, con respecto a su empleo como pigmentos, no poseen ni el tamaño de partícula óptimo ni el espectro del tamaño de partícula óptimo.
- 15.
- 20.
25. Al reaccionar compuestos nitro aromáticos, por ej. nitrobenzol, sobre hierro metálico en presencia de soluciones ácidas acuosas, especialmente soluciones de cloruro de hierro (II) diluidas, se oxida el hierro, según las condiciones de reacción a óxidos de hierro de distinta composición. Sin el empleo de aditivos especiales se obtiene un óxido de hierro (II/III) castaño
- 30.



304389

negro, de débil coloración, inadecuado como pigmento, del que encasdesciendo al aire se forma óxido de hierro (III) azul-rojizo, no unitario, débil de color.

5. Mediante aditivos, específicos se puede influenciar el curso de la oxidación de hierro de manera que los compuestos de hierro obtenidos representen pigmentos de fuerte color. Asi se obtienen por ej. compuestos de óxidos de hierro negro intenso, que por incasdescencia al aire según las condiciones de reacción se transforman en valiosos pigmentos amarillo luminoso hasta azul-rojizo, si se trabaja en presencia de soluciones concentradas de sales hidrolíticamente de fácil disociación, mientras que aditivos de sales de metales tri- o tetra-valentes, por ej. del aluminio, del cloro, de las tierras raras, así como del torio, en concentración arbitraria, favorecen la formación de pigmentos amarillos hasta castaño amarillento, que al encandescer al aire se transforman en un óxido de hierro (III) rojo luminoso, de fuerte color, de la estructura de hematites. Los mismos pigmentos se obtienen también al emplear suspensiones acuosas de óxidos de difícil solubilidad, hidróxidos o sales básicas de estos metales tri- o tetra-valentes en lugar de las mencionadas soluciones de sal.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Según otro procedimiento conocido se obtienen pigmentos de óxidos de hierro negros, amarillos, castaños o rojos, que por incandescencia en el aire se transforman en pigmentos de óxido de hierro (III), de amarillo luminoso hasta rojo azulado, si la reducción del compuesto nitro aromático con hierro y soluciones de sal acuosas se efectúa en presencia de ácido fosfórico o
- 30.



compuestos de plomo o de gérmenes de óxido de hierro o hidróxido de hierro que conducen a hidróxidos u óxidos de hierro (III) amarillos, marrón rojizo o rojo.

5. Según estos procedimientos se pueden obtener desde luego pigmentos de fuerte color, del tamaño de partícula deseado, pero como ya se ha mencionado, no se obtienen pigmentos castaños o negros, sólidos a la temperatura.

10. Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de pigmentos de óxidos de hierro conteniendo manganeso, resistentes a la temperatura y con estructura de hematites unitaria, mediante la oxidación de hierro con compuestos nitro aromáticos en presencia de soluciones de sal de hierro (II) y/o bajo adición de soluciones concentradas de sales hidrolíticamente disociables o de soluciones de sales de metales tri- o tetra-valentes o suspensiones de óxidos de difícil solubilidad, hidróxidos o metales básicos que contienen sal, o en presencia de ácido fosfórico o compuestos de plomo o gérmenes que tienden hacia hidróxidos de hierro u óxidos de hierro amarillos, castaño rojizo o rojo, caracterizado, porque el proceso se efectúa a un valor pH de aprox. 3,5 hasta 6,5 y en presencia de metal manganeso o compuestos de manganeso, en caso dado bajo adición de álcalis

15.

20.

25.

30.

y el lodo de pigmento obtenido se trató mediante lavado, filtrado, y encandescimiento a temperatura de unos 600 hasta 800°C.

Se ha descubierto que con el mismo procedimiento se obtienen asimismo baratos pigmentos, resistentes a la temperatura, de color castaño, así como también ba-



304589

ratos pigmentos sólidos a la temperatura de color negro, según la proporción previamente dada hierro:manganeso.

Los pigmentos castaños hasta negros, resistente a la temperatura, obtenidos después de la incandescencia se componen según indica el análisis por rayos X de una fase

5. unitaria de estructura de hematites y no son ferromagnéticos. Se ha descubierto que los pigmentos castaño rojizo hasta castaño se obtienen cuando la proporción hierro:manganeso = 100 : 1 hasta 15 : 1, preferentemente
10. 50 : 1 hasta 15 : 1 y, con una proporción de hierro:manganeso = 14 : 1 hasta 5 : 1, preferentemente 10 : 1 hasta 5 : 1, se obtiene por el contrario, pigmentos negros resistentes a la temperatura.

15. La obtención de los pigmentos castaños de óxido de hierro se puede efectuar introduciendo una suspensión de hidróxido de hierro (III) de α -FeOOH obtenida por separado de solución de sal de hierro (II), sosa cáustica y aire en un recipiente de reacción de acero resistente al ácido y que está equipado con un agitador y una
20. tapa con 3 tubos para refrigerador al reflujo, alimentación de nitrobenzol y adición de hierro, y se calienta con una parte del nitrobenzol, del hierro y del compuesto de manganeso a 90°C. Después se agregan continuamente el resto del nitrobenzol, del hierro y del compuesto
25. de manganeso que, o bien se gotea como sal de manganeso (II) soluble, o bien como compuesto de manganeso sólido, por ej. como peróxido de manganeso o como metal manganeso con el hierro, en el plazo de 4 a 5 horas. Como en la hidrólisis de las sales de manganeso (II) tales
30. como $MnCl_2$ ó $MnSO_4$ se libera ácido clorhídrico o sulfú-

304389



- rico es eventualmente necesario agregar una vez o continuamente un aditivo alcalino, por ej. amoniaco, para amortiguar el ácido que se forma, ya que en caso contrario la introducción del manganeso se efectúa solo parcialmente. Una vez reducido todo el nitrobenzol, lo que sucede generalmente después de 7 - 9 horas, se separa el lodo de pigmento, de la anilina formada mediante destilación de vapor de agua, se lava y se seca a unos 140°C. El producto secado no tiene aún ningún color castaño, sino que está teñido de color verde oliva y contiene los oxidohidróxidos del hierro y del manganeso. Solo a temperaturas de 600 - 800°C pasa el producto a un bonito color castaño y contiene entonces los óxidos del α -Fe₂O₃ y α -Mn₂O₃, estando incluido el α -Mn₂O₃ en forma de cristal mixto en la fase de hematites del α -Fe₂O₃. La forma de partícula del pigmento formado es de agujas. Mediante variación de la cantidad de germen se puede regular el tamaño de partícula. Del tamaño de partícula y del contenido en manganeso depende la tonalidad de color de los pigmentos, de forma que las partículas grandes y elevadas cantidades de manganeso (hasta 7 %) dan tonalidades castañas llenas y oscuras; cantidades de manganeso más bajas y partículas pequeñas tonalidades de color castaño claro hasta castaño rojizo.
5. Se pueden obtener pigmentos castaños de óxido de hierro, resistentes a la temperatura, si en lugar de la suspensión de hidróxido de hierro se agregan al recipiente de reacción solución de sal de anilina, solución de sal de hierro (II), pequeñas cantidades de hierro y nitrobenzol y se calienta a 90°. El germen que se forma
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



304389

- guía la formación de pigmento a FeO_4 con partículas en forma de cubos, si el restante hierro se agrega más rápidamente que el nitrobenzol. También en este caso se agrega el compuesto de manganeso con el hierro o como solución. Terminada la reducción se trata el lodo de pigmento como queda arriba descrito. También en este caso se observa, la arriba descrita dependencia de la tonalidad del color, con el tamaño de la partícula y el contenido de manganeso. Mediante adición de reducidas cantidades de ácido sulfúrico al alcanzar la mezcla de reacción de 90°C , se puede regular el tamaño de partícula de los pigmentos resultantes.
- 5.
- 10.

- Para la obtención de pigmentos negros, resistentes a la temperatura se puede trabajar según uno u otro de los procedimientos, sin embargo se debe aumentar el contenido de manganeso de manera que en el producto final estén contenidos por lo menos 8 %, mejor aún 10 % y más de Mn_2O_3 .
- 15.

- Se ha demostrado que para la obtención de pigmentos negros el procedimiento a través del Fe_3O_4 , que suministra partículas isométricas, da tonalidades de color negras más llenas que si se parte de la suspensión de hidróxido de hierro (III), formándose productos en forma de agujas. El aumento del contenido de manganeso por encima del 15 % no aporta ganancia alguna para la tonalidad de color del pigmento (intensidad del negro).
- 20.
- 25.

- La obtención de los pigmentos de óxido de hierro, que contienen manganeso, se puede efectuar también empleando en la oxidación aleaciones de hierro-manganeso o mezclas de hierro metálico y manganeso metálico o mez-
- 30.



304399

clas de hierro metálico y aleaciones de manganeso o mezclas de manganeso metálico y aleaciones de hierro.

Como álcalis, se pueden agregar hidróxidosódico, potásico o de litio, carbonato sódico, potásico, de litio y amónico y amoniaco.

5.

Los compuestos nitro aromáticos a reducir pueden ser por ej. compuesto de mono- ó polinitro aromáticos, así como derivados de halógeno, amino, alquilo, arilo o sulfuro.

10.

Acidos minerales acuosos, adecuados, no oxidantes son por ej. los ácidos halógenos tal como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético.

Como sales hidrolíticamente dissociables se pueden emplear por ej. los cloruros, sulfatos y acetatos del hierro, aluminio, cromo, las tierras raras y el torio.

15.

Las temperaturas de reacción adecuadas se encuentran entre aprox. 70 y 100°C, preferentemente entre 90 - 95°C.

20.

Los pigmentos castaños, sólidos a la temperatura que se obtienen económicamente en la forma descrita, tienen en comparación con el castaño de óxido de hierro obtenido hasta ahora por mezcla de amarillo de óxido de hierro (goetita), rojo de óxido de hierro (hematita) y negro de óxido de hierro (magnetita), una tonalidad de

25.

color más llena y castaña y son hasta en un 35 % más fuertes de color. Por su fase unitaria no tienden a desmezclarse en suspensiones aceitosas y son ante todo, sin variar la tonalidad de color, sólidos al calentar hasta 800°C, mientras que los pigmentos mixtos castaños por encima de los 180°C, debido a la disociación del agua de

30.

30459



la goetita y oxidación de la magnetita, se destiñen tirando a rojo.

5. En los pigmentos negros, igualmente económicamente obtenibles según la forma descrita, se encuentra la ventaja principal en la solidez a la temperatura de estos pigmentos. Además son, contrario al Fe_3O_4 (magnetita), amagnéticos y en la preparación en dispersiones líquidas no tienden como esos a agregaciones en forma de cordón de perlas (alineación dipolar magnética). Se pueden emplear además como semiconductores, conductores de calor o catalizadores.

Ejemplo 1

15. 400 ml de suspensión de hidróxido de hierro (III), 75 ml de nitrobenzol, 75 g de hierro fundido y 45,5 ml de solución de MnCl_2 (100 g/l manganeso) se calientan agitando durante 1/2 hora a 90°C . A continuación se agregan 20 ml de amoniaco al 18,5 % y en el plazo de 2 horas 335 ml de nitrobenzol, en el plazo de 4 horas 455 g de hierro fundido y 227 ml de solución de MnCl_2 (100 g/l manganeso).
20. Después de un tiempo de reducción de 9 horas a 90°C ha terminado la reducción del nitrobenzol.

25. El lodo del pigmento de óxido de hierro se somete a una destilación de vapor de agua, se decanta varias veces, se aspira y se seca. La proporción de las cantidades utilizadas de hierro:manganeso asciende a 16,5 : 1. Encandesciendo a $600 - 800^\circ\text{C}$ al aire se obtiene un pigmento lleno, castaño oscuro.

Ejemplo 2

30. 600 ml de una suspensión de hidróxido de hierro (III), 75 ml de nitrobenzol, 75 g de hierro fundido y



304389

- 45,5 ml de solución de $MnSO_4$ (100 g/l manganeso) se calientan en una media hora a $90^{\circ}C$., se agregan 20 ml de amoniaco al 18,5 % y después se agregan 335 ml de nitrobenzol en 2 horas, 455 g de hierro fundido y 277 ml de solución de $MnSO_4$ (100 g/l manganeso) en 4 horas. Después de 9 horas a $90^{\circ}C$ se ha reducido el nitrobenzol. La proporción de las cantidades de hierro:manganeso aplicada asciende a 16,5 : 1. El producto de reacción se somete a una destilación de vapor de agua, se decanta varias veces, se aspira y se seca. Al encandescer a $600 - 800^{\circ}C$ al aire se obtiene un pigmento lleno castaño mediano.

Ejemplo 3

- 86 ml de solución de sal de anilina ($\rho = 1,086$), 172 ml de solución de $FeCl_2$ (al 36 %), 20 ml de nitrobenzol, 40 g de hierro fundido, 12 ml de H_2SO_4 (al 78 %) y 1,15 g de peróxido de manganeso (80 % de MnO_2) se calientan durante 1/2 hora a $95^{\circ}C$ y se agita durante 1/2 hora a 95° . Después se agregan en el plazo de 2 horas 475 ml de nitrobenzol, en el plazo de 1/2 hora 720 g de hierro fundido y en el plazo de 4 horas 62,4 g de peróxido de manganeso. Además se agregan 3 y 4 horas después de alcanzarse $95^{\circ}C$ cada vez 300 ml de agua de aprox. $90^{\circ}C$. La reducción ha terminado después de 7 horas a $95^{\circ}C$. La proporción de la cantidad agregada de hierro manganeso asciende a 25 : 1. El producto de reacción se somete a una destilación de vapor de agua, se decanta varias veces, se aspira y se seca. Encandesciendo a $600-800^{\circ}C$ al aire se obtiene un pigmento castaño claro, tirando a rojo, lleno.

Ejemplo 4

30.

25 SEP 1954



304389

- 86 ml de solución de sal de anilina ($\rho = 1,086$), 172 ml de solución de FeCl_2 (al 36 %), 20 ml de nitrobenzol, 40 g de hierro fundido, 12 ml de H_2SO_4 (al 78 %) y 3 g de peróxido de manganeso técnico (80 % MnO_2) se calientan en una 1/2 hora a 95° agitando y se sigue agitando durante 1/2 hora. Después se agregan agitando en el plazo de 2 horas 475 ml de nitrobenzol, en el plazo de 1/2 horas 720 g de hierro fundido y 166,4 g de peróxido de manganeso técnico (80 % de MnO_2). Además se agregan 3 y 4 horas después de alcanzarse 95°C cada vez 300 ml de agua de aprox. 90°.

- La reducción del nitrobenzol ha terminado después de 7 horas. La proporción de la cantidad de hierro:manganeso empleada es de 8,3 : 1. El producto de reacción se somete a una destilación de vapor de agua, se lava decantando varias veces, se aspira y se seca. Encandeciendo a 600 - 800°C se obtiene un pigmento teñido de negro:

Ejemplo 5

- 86 ml de solución de sal de anilina ($\rho : 1,087$), 172 ml de solución de FeCl_2 (36 % de FeCl_2), 3,93 g de $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 80 g de hierro, 3,2 g de manganeso, 10 ml de H_2SO_4 (al 78 %) y 20 ml de nitrobenzol se calientan agitando durante 1/2 horas a 95°. A continuación se agregan en porciones en 30 minutos 680 g de hierro, 27,2 g de manganeso y en 120 minutos 475 ml de nitrobenzol. A una temperatura de reacción de 95° ha terminado la reacción después de 5 horas.

- El producto de reacción aniloso se somete a una destilación de vapor de agua, se decanta varias veces, se aspira y se seca.



304389

Encandesciendo a 600-800°C se obtiene del producto secado un pigmento oscuro, castaño rojizo ligeramente tirando a azul.

Ejemplo 6

5. 217 ml de solución de AlCl_3 (al 7,00 %), 231 ml de H_2O , 75 ml de nitrobenzol, 75 g de hierro y 6,0 g de manganeso se calientan agitando 1/2 horas a 90°. Después se agregan en 2 horas 335 ml de nitrobenzol y 455 g de hierro junto con 36,4 g de manganeso en 4 horas en porciones y la mezcla de reacción se agita aún durante otras 5 horas a 90° y después se elabora como indicado en el ejemplo 5. Encandesciendo a 600-800°C se obtiene un pigmento castaño mediano, algo tirando a rojo.

Ejemplo 7

15. 217 ml de solución de AlCl_3 (al 7,00 %), 231 ml de H_2O , 75 ml de nitrobenzol, 75 g de hierro y 4,5 g de manganeso se calientan agitando 1/2 hora a 90° y a continuación se mezcla con 300 ml de agua de amoniaco (10 % NH_3). Después se agregan en porciones en 2 horas 335 ml de nitrobenzol y 455 g de hierro junto con 27,3 g de manganeso en 4 horas. La mezcla de reacción se agita aún durante 5 horas a 90° y después se elabora como indicado en el ejemplo 5. Encandesciendo a 600 hasta 800° se obtiene un pigmento castaño oscuro.

Ejemplo 8

25. 400 ml de solución de FeSO_4 (20 % de FeSO_4) 4 g de ZnCl_2 , 48,1 g de hierro forjado, 1,90 g de manganeso, 3,63 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 222 ml de NaOH (al 19 %) y 200 ml de nitrobenzol se calientan agitando a 90° y a continuación se mezcla con 14 ml de ácido sulfúrico (al 78 %).

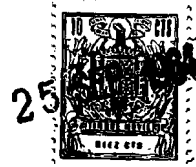


304389

Después se agregan en 2 horas 325 ml de nitrobenzol y 528,9 g de hierro forjado así como 21,2 g de manganeso en 5 horas. El tiempo de reducción a 90° asciende en total a 10 horas. El producto de reacción se elabora como indicado en el ejemplo 5. Encandesciendo a 600° se obtiene un pigmento castaño oscuro tirando a azul.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una
15. Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 27 de septiembre de 1963, nº F 40.858 IVa/22f; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
20. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS DE OXIDO DE HIERRO"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1º.- "Procedimiento para la obtención de pigmentos de óxido de hierro" conteniendo manganeso, sólidos a la temperatura, con estructura de hematites unitaria, por oxidación de hierro con compuestos nitro aromáticos en presencia de soluciones de hierro (II) y/o bajo adición de soluciones concentradas de sales disociables hidrolíticamente o de soluciones de sales de metales tri- o tetravalentes o suspensiones de óxidos de difícil solubilidad, hidróxidos o metales que contienen sal, básicos, o
- 30.



304389

- en presencia de ácido fosfórico o compuestos de plomo o de gérmenes que tienden a hidróxidos u óxidos de hierro amarillos, castaño rojizo o rojo, caracterizado, porque el proceso se efectúa a un valor pH de aprox. 3,5 hasta 6,5^y/en presencia de metal de manganeso o compuestos de manganeso, en caso dado bajo adición de álcalis, y el lodo de pigmento obtenido se trata mediante lavado, filtrado e incandescencia a unos 600 hasta unos 800°C.
- 5.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, para la obtención de pigmentos castaños sólidos a la temperatura, caracterizado, porque la proporción de las cantidades de hierro a manganeso agregado asciende como compuestos de manganeso a 100 : 1 hasta 15 : 1, preferentemente 50 : 1 hasta 15 : 1.
- 15.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, especialmente para la obtención de pigmentos de negros sólidos a la temperatura, caracterizado, porque la proporción de las cantidades de hierro a manganeso agregado asciende como compuestos de manganeso a 14 : 1 hasta 5 : 1, preferentemente 10 : 1 hasta 5 : 1.
- 20.
- 4ª.-"Procedimiento para la obtención de pigmentos de óxido de hierro" tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.
- Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara

Madrid

25 SEP. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO