

36820

SECCION TECNICA	
C-01	C-09
G	C

PATENTE DE INVENCION

Ref: Docket 588.



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de un pigmento inorgánico a base de zirconio.

=====

Solicitante FERRO CORPORATION, entidad norteamericana, residente en One Erieview Plaza, Cleveland, Ohio 44114, EE.UU. de A.

=====

Extracto

- Método de producción de un pigmento inorgánico a base de zirconio, que comprende las operaciones de (a) reaccionar un silicato de zirconio alcalino o alcalino-térreo, en su estado sustancialmente seco,
- 5.

12 JUN 1969



- 2 -

5. con un ácido mineral presente por lo menos en una cantidad estequiométrica con relación a dicho álcali para formar su sal y luego (b) calcinar el mencionado silicato de zirconio alcalino reaccionado con ácido con un óxido metálico inductor de color para proporcionar un pigmento inorgánico de silicato de zirconio.

Fundamento de la invención

10. El campo de esta invención puede describirse en general como consistente en la fabricación de pigmentos inorgánicos, particularmente la clase bien conocida de pigmentos inorgánicos tipificada por las descripciones de las patentes estadounidenses Nos. 1.719.432; 2.441.447; 2.875.085 y 2.992.123, que exponen en general un pigmento de zircón o zirconia, producido por la calcinación de zirconia, o compuestos de la misma y de sílice, capaces de producir silicato de zirconio, con fundentes y mineralizadores convencionales, además del óxido de uno de los metales, o un compuesto equivalente del mismo, que produce el tinte en el pigmento de zirconia o zircón, tal como
15. hierro, vanadio, estaño-vanadio, cobalto, praseodimio, cromo, entre otros. A tales óxidos metálicos pigmentantes se hace referencia en adelante ocasionalmente por óxidos metálicos inductores de color.
- 20.

25. En la producción de este tipo de pigmento, se ha sugerido en la patente estadounidense nº 2.871.138, de Linnell, la posibilidad de calcinar mineral de zircón molido y ceniza de sosa aproximadamente a 1000°C para producir el silicato de sodio y zirconio descrito. Según Linnell, se requiere una relación estequiométrica entre el
30. zircón y la ceniza de sosa.



5. Pero esta invención considera que puede usarse menos de una cantidad estequiométrica, tan sólo hasta un 10% de la misma, de compuesto alcalino o alcalino-térreo para producir el compuesto de silicato de zirconio de Linnell, lo cual se considera como otro avance en la técnica.

10. Linnell trata luego su silicato de sodio y zirconio con agua, seguido de ácido sulfúrico para producir un gel, que es luego secado y calcinado de nuevo, seguido de lavado para separar sulfato sódico. Linnell teoriza que su gel contiene zirconio y silicio como óxidos hidratados, siendo el resto sulfato sódico, que se separa mediante lavado. Linnell sugiere que su producto lavado puede calcinarse luego con un óxido metálico inductor de color, tal como óxido de vanadio, junto con mineralizadores y fundentes, para producir un azul de vanadio tal como el sugerido por la patente estadounidense nº 2.441.447.

20. Pero el procedimiento de Linnell requiere la operación de formar una suspensión con agua, antes de la adición del ácido mineral, una calcinación intermedia y una operación de lavado interpuesta entre la producción del silicato de sodio y zirconio y la operación de calcinación, para producir un pigmento.

25. Por consiguiente, se propone que la eliminación de la operación de suspender en agua antes de la adición del ácido mineral, la subsiguiente operación de calcinación y, más importante, la separación de sulfato sódico y otros materiales solubles mediante agua después de la adición del ácido mineral, constituye un inesperado avance en la técnica, como se indicará más adelante, y representa una
30. decidida mejora en la producción de la clase de pigmentos



basados en zirconio.

Descripción de la invención

- Siguiendo en general el procedimiento de la primera parte del ejemplo 1 de la patente de Linnell, se produjo un silicato de zirconio y sodio, pero omitiendo enteramente la suspensión en agua, calcinación, lavado y secado, cuyo silicato se mezcló luego íntimamente con el requerido óxido metálico inductor de color en forma desmenuzada y seca, directamente con una cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico, a 66° Bé, para reaccionar con el álcali y formar sulfato sódico. Sorprendentemente, después de un minucioso mezclado del material seco con una cantidad estequiométrica de ácido mineral líquido, la masa permaneció sustancialmente seca. La mezcla de silicato de sodio y zirconio y óxido metálico, seca y tratada con ácido, es luego minuciosamente mezclada con varios fundentes bien conocidos, si se desean, para producir cargas de pre-calcinación, tal como se expone en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

	<u>Partes en peso</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Silicato de sodio y zirconio (SiO ₅ Na ₂ Zr)	100,0	100,0	100,0
Vanadato amónico (VO ₃ NH ₄)	3,5	-	-
Oxido de praseodimio (Pr ₆ O ₁₁)	-	3,7	-
Oxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	-	-	16,5
Acido sulfúrico concentrado, 66° Bé (SO ₄ H ₂)	55,2	55,2	55,2
Temperatura de calcinación	1054°C	1082°C	1082°C

12 JUN. 1965



Procedimiento.- Se mezclan en seco $\text{SiO}_5\text{Na}_2\text{Zr}$ y óxido metálico inductor de color, o compuesto equivalente del mismo capaz de proporcionar el equivalente óxido en el pigmento calcinado, se añade luego ácido y se continúa el mezclado hasta que toda la masa seca reacciona con el ácido. Se calcina a $649-1522^\circ\text{C}$, preferiblemente a las temperaturas indicadas. Se pulveriza o se muele con molino de bolas y se libera de sales solubles mediante lavado, secándose finalmente el pigmento acabado.

10.

Ejemplo 2

	<u>Partes en peso</u>		
	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Silicato de sodio y zirconio ($\text{SiO}_5\text{Na}_2\text{Zr}$)	100,0	100,0	100,0
Vanadato amónico (VO_3NH_4)	3,5	-	-
Oxido de praseodimio (Pr_6O_{11})	-	3,7	-
Oxido de hierro (Fe_2O_3)	-	-	16,5
Acido sulfúrico concentrado, 66° Bé (SO_4H_2)	55,2	55,2	55,2

Después de mezclar los anteriores ingredientes de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, pero antes de la operación de calcinación, pueden añadirse discretionalmente los fundentes que se exponen a continuación, mezclándose a continuación en seco y calcinándose ulteriormente.

15.

Fluoruro sódico (FNa)	3,8	2,5	1,8
Cloruro sódico (ClNa)	7,6	4,2	-
Silicofluoruro sódico (SiF_6Na_2)	-	-	3,2
Temperatura de calcinación	1000°C	945°C	1000°C

Aunque no siempre es esencial añadir los fundentes



indicados en el ejemplo 2, pueden usarse tales fundentes u otros fundentes y/o mineralizadores bien conocidos, como por ejemplo criolita, cloruro potásico, cloruro amónico, nitrato sódico, por mencionar algunos.

5. Además, puede utilizarse en los anteriores ejemplos cualquiera de los compuestos normalmente usados de los metales inductores de color, tales como hierro, vanadio, estaño-vanadio, cobalto, praseodimio y cromo.

10. El ácido puede añadirse a las cargas totales de pre-calcinación de D a F inclusive, pero esto no es preferible debido a la posible reacción del ácido con los fundentes y mineralizadores, con preferencia al material alcalino o alcalino-térreo presente en el silicato de zirconio alcalino o alcalino-térreo.

15. Como es evidente por la patente de Linnell, aunque es preferible el sodio alcalino para producir un silicato de zirconio alcalino, esta invención no se limita a un particular álcali o ácido mineral. En efecto, pueden emplearse compuestos alcalino-térreos en lugar del álcali, por ejemplo CaO, que proporcionen un fácil sustitutivo de la ceniza de sosa a este respecto. Además, puede utilizarse en la práctica de esta invención cualquiera de los ácidos minerales bien conocidos, descritos por Linnell.

25. Asimismo, aunque es preferible una relación estequiométrica entre el ácido y el silicato de zirconio alcalino, pueden emplearse cantidades mayores o menores con una correspondiente desviación respecto a la utilización óptima del compuesto de zirconio. Sin embargo, como se indica anteriormente, se ha descubierto que no es esencial un material alcalino o alcalino-térreo estequiométrico para la
- 30.



producción de un silicato de zirconio alcalino o alcalino-térreo, siendo suficiente tan sólo un 10% del material alcalino o alcalino-térreo estequiométrico.

5. Asi, se ha considerado siempre evidentemente necesario formar primero una suspensión acuosa del material seco a tratar antes de la adición del ácido mineral por razones evidentes, una de las cuales sería asegurar una distribución íntima y completa del ácido mineral en un medio acuoso y su completa reacción con él.
10. Sin embargo, esto tiene el inconveniente y desventaja de crear una operación bastante desordenada, que se elimina mediante la adición directa de ácido sulfúrico a la mezcla de pre-calcinación desmenuzada y seca.
15. Inesperadamente, se ha observado que la operación de suspensión en agua no es necesaria y que el mezclado del ácido mineral directamente con el silicato de zirconio alcalino o alcalino-térreo desmenuzado, o carga de premezclado, en las proporciones adecuadas, proporciona, después de un minucioso mezclado, una mezcla pulverulenta seca muy
20. análoga en su aspecto físico al que tenía antes de la adición directa del ácido mineral.
25. Es evidente por lo que antecede que, basándose en el arte anterior, parte del cual se expone anteriormente en la descripción, la cantidad y tipos de varios fundentes, mineralizadores y compuestos metálicos inductores de color, tales como compuestos de hierro, vanadio o praseodimio, entre otros, no son críticos, son bien conocidos en el arte y pueden variarse en consecuencia, siendo el aspecto
30. crítico de esta invención la directa adición de un ácido mineral, tal como sulfúrico, clorhídrico o nítrico, entre



otros, a un silicato de zirconio alcalino o alcalino-térrico seco, solo o en mezcla en seco con otros compuestos.

5. El avance de esta invención respecto al arte anterior es la eliminación de la operación de suspensión en agua, calcinación intermedia y por lo menos una operación de lavado, para permitir el inesperado logro de un resultado sustancialmente igual al obtenido con la incorporación de tales operaciones.

10. Habiendo descrito e ilustrado mi invención, ésta se expone en las siguientes reivindicaciones, que deberán considerarse a la luz de los estatutos y decisiones estadounidenses, de tal manera que se les asigne la amplia variedad de equivalentes que les corresponda.

- N O T A -

15. 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 ha-
20. ce constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 12 de junio de 1968, bajo el número 736.282, 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 Inven-
25. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PIGMENTO INORGANICO A BASE DE ZIRCONIO; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para la obtención de un pigmento inorgánico a base de zirconio, caracterizado porque compren

12 JUN



- 9 -

- de las siguientes operaciones: la reacción de un compuesto seleccionado entre la clase consistente en silicato de zirconio alcalino y silicato de zirconio alcalino-térreo, en su estado sustancialmente seco, con un ácido mineral presente por lo menos en una cantidad estequiométrica con relación al citado material alcalino o alcalino-térreo, para formar su sal; y la calcinación de dicho silicato de zirconio alcalino o alcalino-térreo reaccionado con ácido con un compuesto metálico inductor de color para proporcionar un pigmento inorgánico de silicato de zirconio.
5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ácido mineral es sulfúrico.
10. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado ácido mineral es sulfúrico y el compuesto metálico inductor de color es uno seleccionado entre la clase consistente en compuestos de hierro, vanadio, praseodimio, cromo y cobalto.
15. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el silicato de zirconio alcalino y el silicato de zirconio alcalino-térreo mencionados son los productos de reacción de zircón y una cantidad inferior a la estequiométrica de un compuesto alcalino y alcalino-térreo, respectivamente.
20. 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ácido mineral es sulfúrico y el silicato de zirconio alcalino y silicato de zirconio alcalino-térreo mencionados son los productos de reacción de zircón y una cantidad inferior a la estequiométrica de un compuesto alcalino y alcalino-térreo, respectivamente.
25. 30.



5. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ácido mineral es sulfúrico y el compuesto metálico inductor de color es uno seleccionado entre la clase consistente en compuestos de hierro, vanadio, praseodimio, cromo y cobalto, y el silicato de zirconio alcalino y silicato de zirconio alcalino-térreo mencionados son los productos de reacción de zirconio y una cantidad inferior a la estequiométrica de un compuesto alcalino y alcalino-térreo, respectivamente.
10. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las siguientes operaciones: la reacción de un silicato de zirconio alcalino, en su estado sustancialmente seco, con un ácido mineral presente por lo menos en una cantidad estequiométrica con relación
15. a dicho material alcalino, para formar su sal; y la calcinación del citado silicato de zirconio alcalino reaccionado con ácido, con un compuesto metálico inductor de color, para proporcionar un pigmento inorgánico de silicato de zirconio.
20. 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las siguientes operaciones: la reacción de un silicato de zirconio alcalino-térreo, en su estado sustancialmente seco, con un ácido mineral presente por lo menos en una cantidad estequiométrica con relación
25. a dicho material alcalino-térreo, para formar su sal; y la calcinación del citado silicato de zirconio alcalino-térreo reaccionado con ácido, con un compuesto metálico inductor de color, para proporcionar un pigmento inorgánico de silicato de zirconio.
30. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracte



terizado porque dicho compuesto metálico inductor de color es seleccionado entre la clase de compuestos de hierro, vanadio, cromo, praseodimio y cobalto.

- 10^a.- Procedimiento para la obtención de un pigmento inorgánico a base de zirconio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

12 JUN 1969

10.

FERRO CORPORATION

J. GOMEZ ACERBO Y MODET
p. n. Firmado: GARCIA BRAVO