

F. O. 16-12-75



424532

P.-56.981

PL/EI
3146 KF

Int. Cl.: C09C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años.

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS
ROESSLER.

entidad alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS COLO
RANTES INORGANICOS". (Clase Internacional C09c).

4.4.74

424532

=9 AD



La invención se refiere a pigmentos inorgánicos amarillos y rojos para emplearse en materiales artificiales, barnices, etc., que constan de dióxido de silicio cristalino en el que están incorporados sulfuros y/o sulfoseleniuros de los elementos mercurio, zinc, cadmio y/o manganeso como partículas discretas.

Para el teñido de materiales artificiales se emplean pigmentos inorgánicos a causa de su elevada estabilidad frente a la luz, a la intemperie y a los agentes químicos. Sobre todo, compuestos oxídicos, tal como por ejemplo azul de Thénard (CoAl_2O_4), verde de titanio $[(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{TiO}_4]$ y amarillo de titanio (cristales mixtos de TiO_2 y NiSbO_4) están en el comercio como cuerpos colorantes especialmente resistentes. No obstante, junto a ellos se emplean como pigmentos también de buen grado sulfuros, tales como CdS y HgS o sulfoseleniuros, tal como $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, a causa de su extraordinario brillo intrínseco.

En especial los sulfoseleniuros de cadmio tienen una considerable importancia económica a causa de las tonalidades de color que se pueden escoger desde el amarillo hasta el rojo oscuro en una gradación continua. Inconvenientes no despreciables de estos conocidos cuerpos colorantes a base de azufre y de selenio son la resistencia no ilimitada frente a ácidos y una manifiesta

424532



sensibilidad frente a la oxidación por el oxígeno del aire así como la posibilidad de una separación de Cd por contacto con metales no nobles.

En las solicitudes de patentes alemanas P 23
5 12 535. 1 y P 23 15 611. 8 se describe que al incluirse sulfoseleniuro de cadmio en $ZrSiO_4$ y SnO_2 se forman pigmentos estables en vidriados. Sin embargo estos pigmentos son inapropiados para emplearse en materiales artificiales o en barnices, en primer lugar porque son de
10 demasiado gruesos y además porque no proporcionan ningún color intenso brillante que sea comparable con el del Cd (S. Se) puro.

Son responsables de estas propiedades negativas las sustancias envolventes estables en vidriados, que
15 a causa de las elevadas temperaturas de reacción se vuelven demasiado gruesas y cuyo alto índice de refracción lleva consigo una porción blanca en la tinción de materiales artificiales. Un pigmento colorante adecuado para la tinción de materiales artificiales tiene que estar,
20 en especial, finamente dividido. Además, después de la tinción la sustancia envolvente ya no tiene que ser visible.

Por lo tanto era misión de la presente invención preparar un cuerpo colorante que fuese adecuado para la tinción de materiales artificiales, barnices y ma
25



424532

teriales similares y en especial que fuera resistente frente a agentes químicos y a otras influencias exteriores.

5 Se ha encontrado ahora según la invención, que pigmentos colorantes inorgánicos, en los cuales sulfuros y/o sulfoseleniuros y/o seleniuros coloreados de los metales cadmio, zinc, mercurio y/o manganeso están incorporados como partículas discretas en modificaciones cristalin
10 α -cuarzo o cristobalita, cumplen estas condiciones de un modo sobresaliente.

15 Para la preparación de estos pigmentos colorantes según la invención se ha acreditado en especial un procedimiento según el cual a partir de una solución homogénea se precipitan simultáneamente el compuesto coloreado, que hay que envolver, y el compuesto incoloro envolvente, con lo que se forma una mezcla especialmente íntima de ambos componentes. En esta operación de precipitación se forman compuestos amorfos, y el SiO_2 amorfo
20 tiene que ser transformado en ácido silícico cristalino a temperaturas superiores a 400°C . Para impedir un crecimiento excesivo de las inclusiones de sulfuro o de sulfoseleniuro, el ácido silícico precipitado amorfo se transforma en una modificación cristalina, ventajosamente
25 por calcinación a temperaturas inferiores a 1.000°C ,



424532

eventualmente con adición de mineralizadores de fluoruro, tales como por ejemplo NH_4F , en cantidades de 0,5 - 5 %, cerrándose los poros del SiO_2 e incluyéndose el sulfuro o sulfoseleniuro.

5 De esta forma se obtienen cuerpos colorantes que poseen el color y el brillo intrínseco de los pigmentos puros de Cd (S, Se), pero que están insertados en ácido silícico cristalino. Estos cuerpos colorantes según la invención se comportan como el cuarzo frente a
10 agentes químicos, a temperaturas elevadas y a los gases agresivos.

Naturalmente, en la preparación de los pigmentos según la invención se forma también Cd (S, Se), que no está envuelto con SiO_2 . Este puede ser eliminado como
15 damente por tratamiento con HNO_3 concentrado. Naturalmente, las partículas de sulfoseleniuro insertadas en ácido silícico no pueden reaccionar con el ácido y dan al pigmento el color deseado. Un cuerpo colorante así preparado según la invención contiene de 1 a 30% de Cd como
20 Cd (S, Se) y, en forma de polvo, es de color rosa. Sin embargo si se le incorpora en un medio, tal como por ejemplo polietileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo) o poli (metacrilato de metilo), cuyo índice de refracción no se diferencia esencialmente del índice de refracción
25 ción del cuarzo, ya no se ve la envoltura de cuarzo y se



424532

destaca el rojo luminoso, puro, del Cd (S, Se). Con el microscopio se pueden reconocer claramente cristallitos incoloros de cuarzo con una multiplicidad de inclusiones de sulfoseleniuro. Sin embargo se encuentran también
5 cristales coloreados homogéneamente, que evidentemente contienen inclusiones de dimensiones submicroscópicas.

El tamaño de las partículas colorantes incluídas de sulfuros, seleniuros y/o sulfoseleniuros está por lo general entre 0,01 y 1/ μ m, y el tamaño de los pigmentos colorantes está entre 0,1 y 5/ μ m.
10

Los siguientes ejemplos deben ilustrar más detalladamente los pigmentos colorantes según la invención y su preparación:

12) 758 g de vidrio soluble (26% de SiO₂, 8% de Na₂O, y el resto agua), 59 g de Na₂S.9H₂O y 7 g de Se se disuelven en 2 litros de agua. 89 g de CdSO₄.8/3H₂O y 100 g de H₂SO₄ se disuelven en 2,5 litros de H₂O. Ambas soluciones se bombean dentro de un recipiente de reacción y se mezclan vigorosamente. El precipitado voluminoso se separa por filtración, se lava hasta dejarlo libre de sales y se seca a 150°C. El producto bruto pardo-rojo se muele finamente y se mezcla con 3% de NH₄F. Por calentamiento durante
20 minutos a 650°C se forma un pigmento rojo
25



424532

5 luminoso, que por ebullición con HNO_3 concentrado se libera del Cd (S, Se) no incluido. La filtración y el secado conducen al producto final, que además puede ser molido en caso necesario. El pigmento de color rosa así obtenido colorea, por ejemplo, al PCV en el caso de tinción al 10 por ciento, de rojo luminoso.

10 2º) Un pigmento rojo intenso se forma con una proporción de SiO_2 : Cd (S, Se) de 2 : 1,5 en el precipitado. Para ello se disuelven 758 g de vidrio soluble, 177 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 21 g de Se en 2 litros de agua y se hacen reaccionar con una solución de 100 g de H_2SO_4 y 267 g de CdSO₄ · 8/3 H₂O en 2,5 litros de agua. El precipitado se filtra y se trata como se ha descrito en el ejemplo 1º. Después del tratamiento con HNO_3 , el pigmento rojo luminoso contiene aún 25% de Cd (S, Se).

20 3º) 758 g de vidrio soluble (26% de SiO_2 , 8% de Na_2O , y el resto agua) y 83 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en dos litros de H_2O y se hacen reaccionar con una solución de 100 g de H_2SO_4 y 89 g de CdSO₄ · 8/3 H₂O en 2,5 litros de H_2O como se ha descrito en el ejemplo 1º. El tratamiento sub



424532

siguiente, que se desarrolla análogamente al del ejemplo 1, conduce a un pigmento amarillo para materiales artificiales.

- 5 4^a) 758 g de vidrio soluble (26% de SiO_2 , 8% de Na_2O) y 94 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 2 litros de H_2O , se hacen reaccionar con una solución de 100 g de H_2SO_4 , 90 g de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ y 13 g de HgSO_4 en 2,5 litros de H_2O . Un procedimiento análogo al del ejemplo 1 conduce entonces a un pigmento de color naranja.
- 10
- 15 5^a) Asimismo se obtiene un pigmento naranja si con 758 g de vidrio soluble y 83 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 2 litros de agua se precipita una mezcla de sulfuro de (Mn, Cd) y SiO_2 a partir de una solución de 100 g de H_2SO_4 , 80 g de $\text{Cd SO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ y 6 g de $\text{MnsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 2,5 litros de agua, se filtra el precipitado y se le somete a tratamiento como se ha descrito en el ejemplo 1^a.
- 20
- 25 6^a) Al calcinar (durante 90 minutos a 950°C) 2600 g de ácido silícico finamente dividido, 530 g de CdO , 605 g de Na_2SO_3 , 130 g de LiF y 40 g de azúcar, que se han empastado con 1 litro de H_2O y se han homogeneizado, se for-



19 OCT. 1974

424532

ma un cuerpo colorante amarillo, que después de un tratamiento con HNO_3 sólo contiene CdS incluido en cuarzo.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 10 de Mayo de 1.973, bajo el número P 23 23 481.3, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes inorgánicos, en especial para materiales artificiales y barnices, caracterizado porque desde una solución homogénea se precipitan simultáneamente compuestos

16.10.74



9 OCT. 1974

424532

colorantes, tales como sulfuros, sulfoseleniuros y/o seleniuros coloreados de los metales cadmio, zinc, mercurio y/o manganeso, y ácido silícico; el ácido silícico amorfo se transforma en una modificación cristalina por calcinación a temperaturas inferiores a 1000°C, eventualmente con adición de mineralizadores de fluoruro, y el exceso de sulfuro, seleniuro y/o sulfoseleniuro, no incluido, se elimina por tratamiento con un ácido.

2ª.- Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes inorgánicos según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto coloreado que ha de ser envuelto y el ácido silícico se precipitan simultáneamente desde una solución homogénea, el ácido silícico amorfo se transforma en una modificación cristalina por calcinación a temperaturas inferiores a 1000°C, eventualmente con adición de mineralizadores de fluoruro, y el exceso de sulfuro, seleniuro y/o sulfoseleniuro, no incluido, se elimina por tratamiento con un ácido.

3ª.- Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes inorgánicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.



19 OCT. 1974

424532

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

Madrid,

P. A. _

19 OCT. 1974

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

- 11 -

16.10.74.AC.V.