



25 ENE. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 17 569.9	22 de abril de 1976	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PIGMENTOS NEGROS

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk. República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Klaus Köhler, Peter Woditsch y Karl-Heinz Schultz.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y MODET, Agente Oficial.

Es el objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de pigmentos negros de óxido de hierro con estructura de espinela, en el cual la formación del pigmento de Fe_3O_4 procede en presencia de gérmenes de óxido de hierro finamente divididos y de hierro metálico a un valor pH entre aproximadamente 4 y 6,5 y a temperaturas superiores a 75°C por oxidación con un gas conteniendo oxígeno bajo adición de un electrólito en fase acuosa. El procedimiento según la invención se presta para una transformación directa del hierro en forma de chatarra o de minerales ferríferos reducidos, por ejemplo de ilmenita reducida, en pigmentos negros, pudiendo evitarse ampliamente la formación de productos secundarios indeseados. -

Es conocido, por ejemplo de la Solicitud de Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 1.960.379, producir pigmentos negros de Fe_3O_4 según el llamado procedimiento de precipitación, pudiendo trabajarse en parte según un procedimiento de una o de dos etapas. En el procedimiento de una etapa, una solución de sulfato de hierro es totalmente precipitada con hidróxido de álcali y se la hace reaccionar con agentes oxidantes en caliente, eventualmente bajo presión, hasta la proporción teórica de Fe (II)/Fe(III), en el Fe_3O_4 (Patente norte-americana No. 3.141.738). En el procedimiento de dos etapas, en una primera etapa se precipita aproximadamente un 60 % hasta un 70 % de una solución de sal de hierro (II) a la temperatura ambiente y se la somete a la oxidación

para formar goethita. En una segunda etapa de procedimiento, por
adición ulterior de álcali, se precipitan los iones de Fe (II) restantes
en la suspensión, a una temperatura de 70 a 100°C, formándose
Fe₃O₄ (por ejemplo: Solicitud de Patente publicada no examinada de
5 la Rep. Fed. de Alemania No. 2.508.155). La desventaja de los pro-
cedimientos de precipitación reside en la carga de sal de las aguas re-
siduales.

En la producción de pigmentos amarillos
de óxido de hierro (α -Fe OOH) y de pigmentos rojos de óxido de hierro
10 (α -Fe₂O₃), se ha dado a conocer el procedimiento de producción llama-
do según su inventor "procedimiento de Penniman" (Patente norte-
americana No. 1.368.748), en el cual es muy pequeña la formación de
productos secundarios indeseados en forma de sales. En ese procedi-
miento conocido, hierro metálico es oxidado en presencia de un elec-
15 trólito y de suspensiones de gérmenes de óxido de hierro o hidróxido
de óxido, en un medio ácido (pH de aproximadamente 3 a 6) con gases
conteniendo oxígeno, tales como por ejemplo aire, a temperaturas de
aproximadamente 50 a 100°C, a formar Fe₂O₃ o FeOOH (Solicitud de
Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No.
20 2.029.300).

Hasta ahora no era conocido producir tam-
bien pigmentos negros de óxido de hierro directamente por oxidación
de hierro metálico con gases conteniendo oxígeno, en suspensión
acuosa,

25 Sorprendentemente se ha encontrado que

la transformación de hierro metálico en pigmentos de óxido de hierro puede ser realizada de tal manera que se forman pigmentos negros con estructura de espinela.

5 Por consiguiente, es el objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de pigmentos negros por medio de la oxidación de un material ferrífero de partida en suspensión acuosa con aire, por subsiguiente separación del pigmento y secamiento del mismo, cuyo procedimiento se caracteriza porque se somete hierro metálico en presencia de gérmenes de óxido de hierro y/o gérmenes
10 de hidróxido de óxido de hierro finamente divididos en cantidades de aproximadamente un 5 hasta un 40 % en peso y de por lo menos un electrólito en cantidades de aproximadamente un 2,5 hasta un 200 % en peso, calculado cada vez sobre el hierro metálico, a un valor pH de 4 a 6,5 a temperaturas superiores a 75°C, preferiblemente a una temperatura
15 de 80 a 100°C, a la oxidación por tratamiento con gases conteniendo oxígeno a formar el pigmento Fe_3O_4 , bajo la condición adicional de que, si como gérmenes de óxido de hierro, se aplican gérmenes sin estructura de magnetita, durante la primera cuarta parte de la formación de pigmento, se trabaja a valores pH entre 5,0 y 6,5.

20 Si en el procedimiento según la invención se emplean virutas de hierro o polvos de hierro de partícula fina, el pigmento se forma en estado puro y puede ser empleado directamente después de la filtración y eventualmente después del lavado y secamiento. En la aplicación de hierro metálico en forma de minerales reducidos,
25 por ejemplo de ilmenita, el pigmento negro formado ha de ser separado

del componente de dióxido de titanio por lavado, tamizado o medidas análogas. La reacción del hierro metálico contenido en el mineral reducido procede bajo las condiciones indicadas en forma prácticamente cuantitativa, de modo que el procedimiento según la invención es particularmente apropiado para separar de minerales el componente de hierro.

Así, por ejemplo, minerales reducidos de ilmenita pueden ser elaborados en concentrados de TiO_2 altamente valiosos con contenidos de TiO_2 de hasta un 96 % que a su vez pueden ser sometidos directamente a una cloración a formar tetracloruro de titanio. El tratamiento previo de la ilmenita con tamaños de partícula de unos 70 a 250 μm , primeramente requiere ventajosamente una oxidación previa con gases conteniendo oxígeno a temperaturas de unos 800 a 1100°C en dispositivos conocidos, tales como hornos tubulares giratorios u hornos de turbulencia. Subsiguientemente, la ilmenita preoxidada es reducida bajo la acción de sustancias reductoras, tales como por ejemplo lignito o hidrocarburos a temperaturas de unos 700 a 1200°C. Sin embargo, puede renunciarse a la oxidación previa de la ilmenita y ésta puede reducirse solamente según métodos conocidos, en lo que atañe a su contenido de hierro, a hierro metálico. La ilmenita reducida conteniendo hierro metálico puede hacerse reaccionar en calderas agitadoras, bajo obtención de pigmentos negros de óxido de hierro según el procedimiento de la invención, a formar el concentrado de TiO_2 de elevado porcentaje. Así, el contenido de hierro del mineral, después de la formación de pigmento, se presenta en forma de valiosos pigmentos

negros de óxido de hierro.

Se ha mostrado que, según el procedimiento de la invención para la producción de pigmentos, la clase de los óxidos de hierro aplicados como gérmenes no ejerce influencia sobre la fase en formación. Independientemente de la estructura de los cristales e independientemente de la fase radiográficamente mostrable en que están presentes los gérmenes, bajo las condiciones de formación de pigmentos a aplicar según el invento, se obtiene negro de óxido de hierro con estructura de espinela. Así pueden aplicarse tanto gérmenes rojos de óxido de hierro (gérmenes de α - Fe_2O_3), como también compuestos de hidróxido de óxido de hierro en forma de α -, β - o γ - FeOOH . La producción de tales gérmenes es conocida por ejemplo en la formación de pigmento de α - FeOOH según Penniman o según el procedimiento de precipitación. La producción de gérmenes de α - Fe_2O_3 de partículas particularmente finas, está descrito por ejemplo en la Solicitud de Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 2.249.274; procedimientos de producción de gérmenes de FeOOH pueden conocerse, por ejemplo de la Solicitud de Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 2.249.274, de la Patente de la República Democrática Alemana No. 61.582, de las Patentes norteamericanas Nos. 2.560.970 y 2.111.726.

Además de la aplicación de gérmenes de otra fase, es apropiado el empleo de partículas finísimas de Fe_3O_4 como gérmenes de la clase propia. Tales gérmenes son obtenibles de tal manera que, por ejemplo soluciones de sal de hierro con una pro-

porción de hierro (II) a hierro (III) de 1: 1,6 hasta de 1: 2,4 son precipitadas con álcali a 90°C hasta un valor pH de 9. Otro método consiste en que soluciones de sal de hierro (II) se mezclan con álcali hasta un valor pH de 8 a 11 y se las oxidan con aire a 90°C. Si se aplican
5 gérmenes extraños o de otra fase, vale decir, gérmenes tales como de α -, β -, γ -Fe OOH o de α -Fe₂O₃, en el procedimiento según la invención, en la primera cuarta parte del tiempo de formación de pigmento, el valor pH en la producción de pigmento, es ajustado a valores de 5,0 a 6,5.

10 Según el procedimiento de la invención, los gérmenes son aplicados en cantidades de aproximadamente un 5 hasta de un 40 % en peso, preferiblemente de un 8 hasta un 20 % en peso, calculado sobre el hierro metálico.

Mientras que, según el procedimiento de
15 la invención, se obtienen, independientemente de la fase de gérmenes, pigmentos negros con estructura de espinela cúbica, la intensidad de color y de cierto modo también el matiz son influenciados por la finura de los gérmenes. El crecimiento durante la formación de pigmento puede ser elegido tanto mayor, cuanto más finos sean los gérmenes aplicados. Los grados elevados de crecimiento, dados por el
20 óxido de hierro formado durante la producción de pigmento, en relación al óxido de hierro aplicado como germen, tienen un efecto particularmente ventajoso sobre la apacibilidad del procedimiento formador de pigmento al medio ambiente. En vista de que la producción de gérmenes
25 procede en cada caso por precipitación de sales de hierro con

álcali, en el procedimiento según esta solicitud de patente, está presente una determinada cantidad de sal. Cuanto mayores sean ahora, en el desarrollo de la formación de pigmento, los grados del crecimiento sobre los gérmenes aplicados, tanto mayor cantidad de pigmento puede ser producida por medio de la solución del hierro metálico y su oxidación.

La presencia de soluciones de electrólito es esencial para el procedimiento según esta solicitud de patente. Para esto entran en consideración los más diversos compuestos, siempre que sean solubles dentro del margen de pH y del margen de temperatura aplicados según la invención. Por ejemplo, sales de los metales de transición en forma pura o también en cualesquiera mezclas son igualmente bien apropiadas que las sales de una base débil con un ácido fuerte que, por hidrólisis parcial, conducen al margen pH según la invención. Ejemplos de electrólitos aplicados según la invención son:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CH_3COOH , HCOOH , $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ;

preferiblemente se aplican $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
 CH_3COOH ; H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ,

y con preferencia particular se aplican $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; H_2SO_4 ;
 CH_3COOH .

La concentración de los electrólitos puede variar dentro de márgenes amplios, sin que sea afectada la formación de pigmento. Cierta contenido mínimo en el orden de magnitud de

aproximadamente un 2,5 % en peso, calculado sobre Fe metálico, es necesario. Preferiblemente se aplica un 5 % hasta un 40 % en peso, calculado sobre Fe metálico, a fin de dejar desarrollarse la formación de pigmento con una velocidad total técnica y económicamente interesante. Pueden emplearse también concentraciones más elevadas; su aplicación, sin embargo, no aporta ninguna ventaja para el procedimiento.

En una forma de realización especial para llevar a cabo el procedimiento de formación de pigmento según la invención en presencia de sales de hierro, el electrólito necesario para el procedimiento puede ser preparado al principio de la formación de pigmento en la misma solución de gérmenes, si después de la adición del hierro metálico se agrega una correspondiente cantidad de ácido por cuya reacción con hierro resulta la deseada concentración de sal de hierro.

Para esto son apropiados todos los ácidos inorgánicos y orgánicos que no conduzcan a compuestos difícilmente solubles, por ejemplo los ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico, acético.

Para el procedimiento según la invención no es esencial la sucesión en que es efectuada la adición de la suspensión de gérmenes, de la solución de electrólito y del hierro metálico.

En una forma de realización preferida, una suspensión que contiene, como gérmenes, partículas finas de Fe_3O_4 o de Fe_2O_3 o de FeOOH (tamaño de germen: aproximadamente entre 60 y 600, preferiblemente entre 100 y 300 Å) es calentada a la temperatura requerida, la solución de sal de electrólito es agregada y entonces es introducido el hierro metálico, por ejemplo en forma de ilmenita reducida o de polvo de hierro.

Como magnitud de orientación para la velocidad de la formación de pigmento, sirve el rendimiento por volumen y tiempo que es definido como la cantidad de pigmento producida por unidad de tiempo y de volumen. En el procedimiento según la invención, independientemente del rendimiento por volumen y tiempo que está entre aproximadamente entre 1 y 12 g/l/h, se forma Fe_3O_4 con estructura de espinela, La velocidad de la formación de magnetita, caracterizada por el rendimiento por volumen y tiempo, es dependiente del valor pH y de la temperatura, pudiendo ser variados estos parámetros dentro del margen necesario según la invención, para llegar a los pigmentos negros de óxido de hierro. El ajuste del valor pH previsto en cada caso para la formación de pigmento, procede por la cantidad introducida de gas conteniendo oxígeno, aplicándose preferiblemente

5 mento siguen las operaciones usuales, tales como filtración o separación por lavado de mineral eventualmente empleado, seguida por un secamiento del pigmento negro a temperaturas de aproximadamente 80 a 110°C en dispositivos secaderos usuales, tales como por ejemplo armarios de desecación en vacío, armarios de secado y secaderos por pulverización.

10 También es posible preparar de los pigmentos negros producidos, por un simple proceso de calcinación a temperaturas de unos 300 a 900°C, pigmentos rojos con estructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, así como pigmentos magnéticos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

15 Los pigmentos producidos según el procedimiento de la invención son, en cuanto a la intensidad de color, por lo menos de la misma calidad que los productos obtenidos según procedimientos conocidos; por regla general, son de mayor intensidad de color y más tirantes a azul.

20 Para la evaluación colorimétrica de los pigmentos negros producidos según la invención fueron preparados aglutinantes a base de un éster de ácido adípico con alcohol propilenglicólico como componente alcohólico, con un blanco standard y medidas con un aparato de tres filtros y fueron calculados la intensidad de color, así como los lugares de color en el sistema de Adams-Nickerson-(AN). Como pigmento de comparación sirvió un pigmento negro de óxido de hierro corriente en el comercio. Queda demostrado que los pigmentos producidos según la invención tienen una intensidad
25 de color substancialmente mayor y, en la mayoría de los casos son

también más tirantes a azul.

La proporción de Fe (II)/Fe (III) de los pigmentos negros producidos según la invención es dirigido, mediante las condiciones de producción, preferiblemente adentro del margen de 1: 2,0 hasta de 1: 2,8; el control de fase radiográfico da productos uniformes con estructura de magnetita. Las imágenes ópticas electrónicas muestran partículas isométricas con una distribución muy estrecha de los tamaños de partícula.

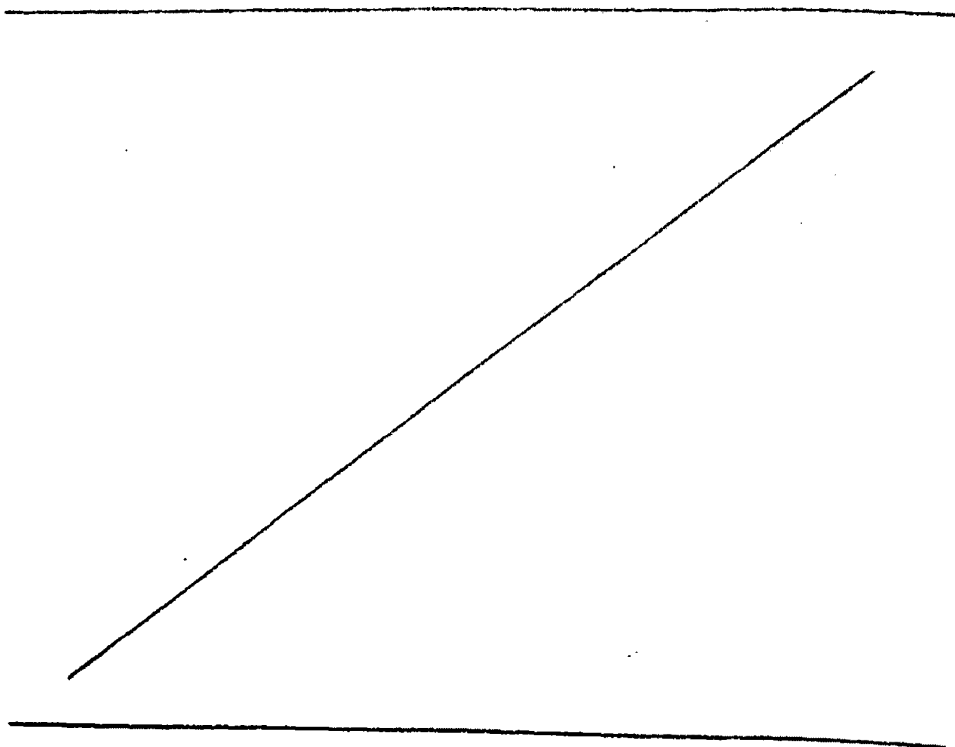
Los siguientes ejemplos han de explicar el procedimiento según la invención:

Ejemplo 1.

En un recipiente de acero afinado de una capacidad de 18 litros con calefacción eléctrica que está provisto de un agitador inyector de gas y de un termómetro de contacto, se introducen 12,5 litros de una suspensión de gérmenes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, preparada según procedimientos conocidos (contenido: 5,3 g/l de Fe(III)). Se agregan 420 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y se calienta hasta 90°C . Alcanzada esta temperatura, se agregan 2,5 kg de una ilmenita liberada de partículas finas por un tamiz de $0,71 \mu\text{m}$, oxidada previamente en forma conocida y luego reducida (Fe metálico = 27 %). Bajo agitación (960 r. p. m.) se inyectan 25 litros de aire por hora, ajustándose un valor pH de 4,85 a 5,10. Al cabo de 19 horas de duración de reacción, el valor pH comienza a bajar y se reduce la cantidad de aire a 17 litros/hora. Al cabo de 24 horas de tiempo de reacción, el valor pH ha bajado hasta 4,0 y todo el hierro metálico está consumido. El pigmento

negro es separado, mediante un tamiz de 0,71 μm , del concentrado de mineral (Fe metálico $< 0,1\%$), es filtrada, lavada hasta la condición exenta de sal y secada a 80°C en un armario de desecación en vacío. En la magnetita formada resulta un contenido de 26,1 % de FeO y de 5 66,5 % de Fe_2O_3 (= una proporción de Fe(II) a Fe (III) de 1: 2,29) a un rendimiento por volumen y tiempo de 2g/l/h. Intensidad de color 1.): 180 %, matiz 2.): tirante a violeta).

En los siguientes ejemplos se procede como en el Ejemplo 1, de modo que basta con indicar los índices más importantes de la reacción. El desarrollo de la reacción está detallado 10 brevemente por la duración indicada, por la cantidad de aire agregada y por los pertinentes valores pH. Un modo operativo que eventualmente difiere del Ejemplo 1, está expresado.



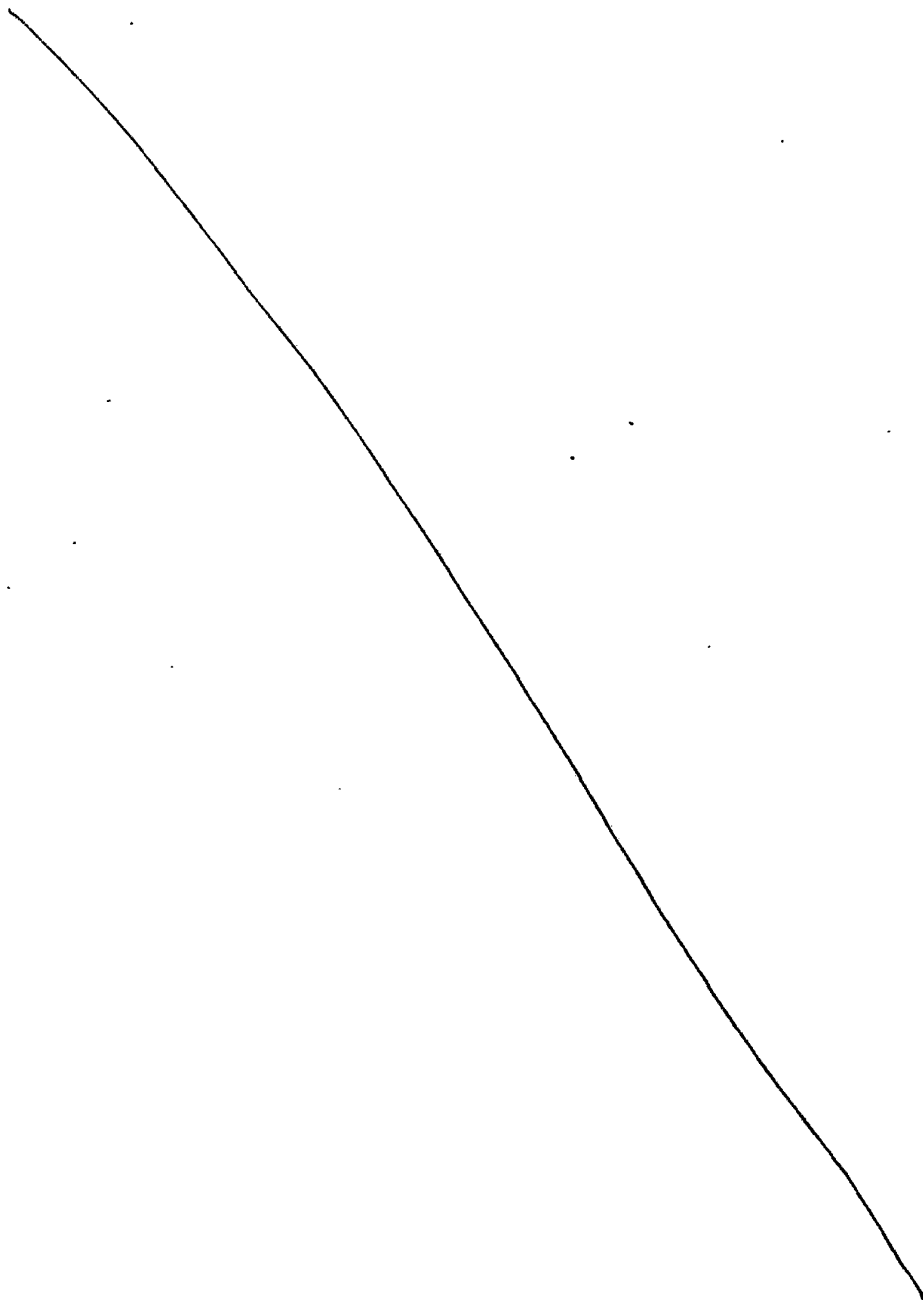
Ejemplo	suspensión de gérmenes	electrolito	materia prima de hierro	temperatura (°C)	tiempo de reacción	pH	aire (l/h)	rendimiento por volumen y tiempo g/l. h	relación Fe (III): Fe (II)	1.) intensidad de color (%)	2.) matiz: negro tirante a
2	13 l α-FeOOH 3,4 g/l Fe(III)	11,7 g/l FeSO ₄	2,5 kg ilmenita reducida	90	20	5,0-4,1	20-40	2,7	2,21	130	azul
3	13,1 γ-FeOOH 5,3 g/l Fe(III)	14,8 g/l FeCl ₂	"	"	12	5,1-4,0	25-100	3,7	2,71	150	violeta
4	12,5 l α-Fe ₂ O ₃ 2,0 g/l Fe(II) 4,5 g/l Fe(III)	15,0 g/l FeSO ₄	"	"	21	5,4-4,2	15-80	2,4	2,25	150	azul
5	12,5 l α-Fe ₂ O ₃ 5,6 g/l Fe(III)	14,8 g/l FeSO ₄	"	80	20	5,1-4,1	17-36	2,4	2,38	140	violeta
6	13,5 l α-Fe ₂ O ₃ 5,7 g/l Fe(III)	16,3 g/l FeSO ₄	675 g polvo fino de hierro	90	16	5,3-4,0	25-93	2,4	2,21	170	violeta
7	12,5 l α-Fe ₂ O ₃ 6,1 g/l Fe (III)	100,0 g/l FeSO ₄	2,5 kg ilmenita reducida	90	8	4,6-4,0	30-100	5,3	2,38	180	violeta
8	12,5 l α-Fe ₂ O ₃ 6,7 g/l Fe(III)	15,2 g/l CoSO ₄	2,5 kg ilmenita reducida	90	12	5,0-4,0	13-73	3,8	2,88	180	-
9	12,5 l α-Fe ₂ O ₃ 5,5 g/l Fe(III)	15,2 g/l NiSO ₄	"	"	7	5,2-4,6	17-210	7,4	2,68	220	rojo
10	12,5 l α-Fe ₂ O ₃	15,0 g/l (NH ₄) ₂ SO ₄	"	"	15	6,0-5,6	17-100	3,1	2,71	190	anaranjado
11	12,5 l α-Fe ₂ O ₃ 6,9 g/l Fe (III)	6 g/l ácido acético	"	"	8	5,2-4,5	15-100	6,1	2,77	160	azul
12	12,5 l α-Fe ₂ O ₃ 7,6 g/l Fe(III)	35 g/l 28% H ₂ SO ₄	2,5 kg ilmenita reducida	90	16	5,0-4,0	17-35	2,7	2,41	150	violeta

1.) Intensidad de color en relación con el producto comercial, ensayado concomitantemente (= 100 %)

2.) Expresado como matiz con el sistema de Adams-Nickerson-(AN), con referencia al producto de comparación. -

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.

5



REIVINDICACIONES

1. - Procedimiento para la producción de pigmentos negros, por medio de la oxidación de un material de partida ferrífero en suspensión acuosa con aire, de la subsiguiente separación del pigmento del medio acuoso, del eventual lavado del pigmento y de su secamiento, caracterizado porque hierro metálico es oxidado en presencia de gérmenes de partículas finas de óxido de hierro y/o hidróxido de óxido de hierro en cantidades de aproximadamente un 5 % hasta un 40 % en peso y de por lo menos un electrolito en cantidades de aproximadamente un 2,5 % hasta un 200 % en peso, calculado cada vez sobre el hierro metálico, a un valor pH de 4 a 6,5 y a temperaturas superiores a 75°C, preferiblemente a una temperatura de 80 a 100°C, por tratamiento con gases conteniendo oxígeno, a formar pigmento de Fe_3O_4 , bajo la condición adicional de que, si como gérmenes de óxido de hierro se aplican gérmenes de óxido de hierro sin estructura de magnetita, durante la primera cuarta parte de la formación de pigmento, se trabaja a valores pH entre 5,0 y 6,5.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, como gérmenes de óxido de hierro, se aplican partículas finas de Fe_3O_4 .



3. - Procedimiento según la reivindicación 1 , caracterizado porque, como gérmenes de hidróxido de óxido de hierro, se aplican partículas finas de FeOOH .

5 4. - Procedimiento según la reivindicación 1 , caracterizado porque, como gérmenes de óxido de hierro , se aplican partículas finas de Fe_2O_3 . -

10 5. - Procedimiento según las reivindicaciones 1-4 , caracterizado porque el hierro metálico es aplicado en forma de virutas de hierro finamente divididas, polvo de hierro o minerales reducidos de óxido de hierro.

6. - Procedimiento según la reivindicación 5 , caracterizado porque como mineral reducido de óxido de hierro, se aplica ilmenita reducida.

15 7. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la oxidación del material de partida ferrífero es realizada en presencia de por lo menos una sal de un metal de transición en suspensión acuosa. -

20 8.- Procedimiento para la producción de pigmentos negros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 ABR 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

