

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMER 48 469 3	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION - 3 OCT. 1978		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
78 28939	4 de octubre de 1.978	FRANCIA
78 34 975	6 de diciembre de 1.978	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09C 1/22; C23G 1/08 // C01G 23/09, C01B 17/72	

24 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE PIGMENTOS ROJOS DE Fe ₂ O ₃

71 SOLICITANTE (S)
THANN ET MULHOUSE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Rue du Général de Gaulle, 68800 Thann, Francia.

72 INVENTOR (ES)
Pierre PORTES, Jean-Marie TRAUTMANN, Daniel HOFFNER.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a la preparación de Fe_2O_3 pigmentario a partir de sulfato ferroso residual por un procedimiento de calcinación.

5 El sulfato de hierro residual de algunas industrias químicas y en particular decapadoras y fábricas de óxido de ti-
tanic por el procedimiento sulfúrico constituye un subproducto
cuyo rechazo plantea problemas ecológicos. Su neutralización
es costosa y se traduce generalmente por la obtención de resi-
10 duos no comercializables, planteando también problemas de alma-
cenamiento. Desde hace mucho tiempo, han sido propuestos pro-
cedimientos que recurren a la calcinación de sulfato de hierro
con formación de óxido de azufre reciclables para la fabrica-
ción de ácido sulfúrico pero el óxido férrico igualmente pro-
ducido durante la calcinación es tosco ó posee propiedades pig-
15 mentarias insuficientes (ver por ejemplo la patente alemana nº
921.264). Ahora bien, la obtención de ácido sulfúrico por esta
vía solo es competitivo si el óxido de hierro que lo acompaña
es un producto de calidad, valorizable en el mercado. Tal es
el caso de los pigmentos de Fe_2O_3 rojos que tienen una buena
20 pureza de tinte. Ahora bien, los sulfatos de hierro a los que
se interesa la presente invención contienen en general impure-
zas metálicas que, durante la calcinación, se combinan con el
óxido de hierro degradando su pureza de tinte. Es cierto que
ya se han descrito procedimientos con vistas a eliminar estas
25 impurezas. Este es el caso por ejemplo de la solicitud de pa-
tente alemana nº 11 44 248 que propone una calcinación que ase-
gura la transformación del 80 al 95 % de sulfato de hierro en
óxido seguido de un lavado durante el cual algunos cationes ta-
les como Mn, que han permanecido en forma de sales solubles, se
30 eliminan. A continuación de este tratamiento un óxido α Fe_2O_3

puro se obtiene efectivamente, pero no tiene más que propiedades pigmentarias mediciores dado que la combinación duración-temperatura de calcinación requerida para la eliminación de los cationes perjudiciales no permite conferir a las partículas de óxido su dimensión óptima. La preparación de pigmento no es además el objeto de la solicitud de patente alemana 11 44 248, sirviendo el óxido α Fe_2O_3 purificado de base para la preparación ulterior de γ Fe_2O_3 . Un comentario similar puede hacerse al respecto de las patentes USA 2.184.738 y 2.416.138.

Igualmente existe otro procedimiento (FR N° 2.296.671) que comprende una eliminación de los cationes metálicos perjudiciales por calcinación parcial seguida de un lavado. Pero este procedimiento se aplica a una materia prima diferente del sulfato de hierro, la jarosita, y, además, la obtención de propiedades pigmentarias perfectamente definidas está sometida al ajuste preciso de la presión parcial de SO_2 ó de oxígeno en el horno, lo que es difícil de realizar a escala industrial.

El objeto de la presente invención es transformar un subproducto que se repita como contaminante, el sulfato de hierro, en productos reutilizables ó directamente comercializables: óxidos de azufre que pueden transformarse en ácido sulfúrico y pigmentos rojos de hierro de buena calidad.

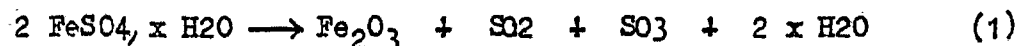
Este resultado se obtiene sometiendo sulfato ferroso residual a un doble calcinado con lavado intermedio, siendo seguidas estas operaciones de una trituration y eventualmente de una micronización. Por doble calcinado, se entiende un procedimiento que comprende un primer calcinado, en presencia ó no de reductor, efectuado sobre $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ parcialmente deshidratado, un lavado de este producto calcinado y un segundo calcinado que corresponde a una calcinación pigmentaria del

residuo procedente de las operaciones anteriores. El resultado final es un pigmento de Fe_2O_3 rojo que se distingue por excelentes características pigmentarias. La primera calcinación es conducida de modo que el 90 % aproximadamente del sulfato de hierro se transforma en óxido; la segunda calcinación pigmentaria se efectúa a temperaturas comprendidas entre 750 y 1.000°C.

Una forma de realización particularmente ventajosa de la invención se describe a continuación.

El sulfato ferroso generalmente está disponible en forma de heptahidrato. Es delicado de introducir esta sal directamente en un horno ya que, al fundir a menos de 100°C, forma fácilmente costras perjudiciales para la buena marcha del horno. Es por esta razón que se prefiere alimentar el horno de calcinado con una sal parcialmente deshidratada, en particular con monohidrato. Este último debe, preferentemente, presentarse en forma de granulados de 0,5 a 3 mm de diámetro.

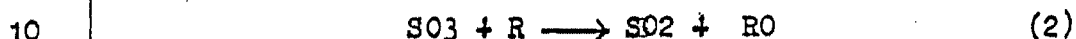
La calcinación se efectúa preferentemente en un horno de calentamiento externo merced al cual es posible evitar la dilución de los óxidos de azufre, (SO_2 , SO_3), por los gases de calentamiento (CO_2 , N_2 , O_2 en exceso) y permitir así su utilización para la fabricación de ácido sulfúrico. Se puede admitir que la reacción que se produce es la siguiente:



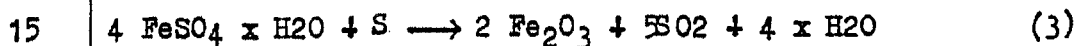
El par temperatura-tiempo de estancia en el horno se elige de modo que aproximadamente el 90 ± 5 % del hierro presente se transforme en óxido, permaneciendo el resto en forma soluble. Esto representa un compromiso para el que la casi totalidad de las impurezas perjudiciales tales como Mn, Mg, Co están todavía en forma soluble, teniendo a la vez un rendimiento

to de transformación en Fe_2O_3 satisfactorio. Dicho resultado se obtiene a temperaturas comprendidas entre 650 y 800°C, para tiempos de estancia comprendidos entre 10 minutos y 10 horas.

La realización de la calcinación es mejorada si se incorpora al sulfato de hierro una cierta cantidad de reductor (que se designará de forma simbólica con R) tal como carbono, azufre ó un hidrocarburo. La misión del reductor es desplazar hacia la derecha el equilibrio 1 por eliminación de SO_3 según una reacción del tipo



Se recomienda la utilización de una cantidad de reductor comprendida entre 1 y 1,5 veces la estequiométrica. El reductor cuyo uso es particularmente ventajoso es el azufre. En este caso, la reacción de calcinación resulta ser:



Salvo las entradas parásitas de aire del horno, se vé que el uso de S permite obtener gases particularmente ricos en óxido de azufre puesto que, merced a la utilización de un horno de calentamiento indirecto, la única dilución es aportada por el vapor de agua. La ventaja aportada por el empleo de un reductor radica en que la temperatura de calcinación disminuye una centena de grados, lo que alarga la duración de vida del metal refractario del que es ventajoso guarnecer el interior del horno para facilitar los intercambios térmicos. Otra ventaja radica en la obtención de una atmósfera no oxidante, tan favorable al buen comportamiento del revestimiento metálico. La utilización de azufre es igualmente ventajosa en virtud de que, además de su efecto benéfico sobre el balance calorífico, los gastos de materias primas suplementarias quedan compensados por la obtención del ácido sulfúrico correspondiente.

20

25

30

Los sólidos y los gases deben preferentemente, circular a co-corriente en el horno de calcinación de modo que el azufre que destile a la entrada del horno tenga la ocasión de oxidarse ó bien en contacto con los sólidos ó bien en la fase gaseosa misma antes de poder escaparse.

La sustancia obtenida a la salida del horno se presenta en forma de granulados de dimensiones próximas de las del sulfato de hierro seco introducido inicialmente en el horno y contiene principalmente Fe_2O_3 acompañado de un 10 % aproximadamente de hierro que ha permanecido en estado soluble. Las impurezas perjudiciales tales como Mn, Mg, Co han permanecido en forma soluble. Después de la depuración, los óxidos de azufre procedentes de este horno son recuperados para la fabricación de ácido sulfúrico.

El lavado del producto calcinado se efectúa con agua pero puede ser ventajoso, para obtener más fácilmente pigmentos neutros, completar éste por un tratamiento alcalino en caliente, por ejemplo con sosa decinormal, seguido de un último lavado con agua. El lavado puede, efectuarse preferentemente en lecho fijo por circulación de agua de abajo hacia arriba ó mejor sobre filtros de banda y, de un modo más general, con cualquier dispositivo apropiado que no someta los granulados a sollicitaciones mecánicas susceptibles de destruirlos.

Después del lavado y secado, el óxido de hierro titula generalmente más del 97 % de Fe_2O_3 . Las únicas impurezas que quedan presentes en proporción notable son Ti (en el caso de un sulfato de hierro procedente de ilmenita) y S. Este último se eliminará durante la calcinación final del óxido. La presencia de TiO_2 hasta proporciones de un 2 % no es perjudicial para las propiedades pigmentarias del producto acabado.

El producto lavado y secado obtenido en este estadio solo posee propiedades pigmentarias muy insuficientes puesto que las partículas de óxido no han alcanzado todavía el tamaño apropiado. En efecto se sabe que el tamaño de las partículas condiciona en una gran medida sus características pigmentarias.

El segundo calcinado que cumple la misión de calcinación pigmentaria es conducido ventajosamente en un horno de calentamiento directo pero cualquier otro horno que permita una circulación gaseosa por encima del producto puede resultar conveniente. La circulación de los gases y de los sólidos en este horno se realiza preferentemente a contra-corriente de modo a evacuar en las mejores condiciones los óxidos de azufre residuales y asegurar así al producto acabado un pH y una resistividad satisfactorias. Temperatura y tiempo de estancia se eligen de modo a conseguir la tonalidad pigmentaria de rojo deseada: Las menores temperaturas (750 - 820°C) conducen a cristales pequeños de un tinte rojo-anaranjado y las más elevadas (900 - 1.000°C) a cristales más gruesos de tinte rojo-violáceo. Tintes rojos neutros, situados entre el rojo-anaranjado y el rojo-violáceo se obtienen a temperaturas intermedias (820 - 900°C). Una gama de pigmentos particularmente interesantes se obtiene por calcinación durante 1-10 horas en el intervalo 750 - 1.000°C.

A la salida del horno de calcinación, el producto es enfriado y sometido a una trituración en las condiciones habitualmente practicadas en la industria de los pigmentos minerales. Una micronización puede completar eventualmente la trituración y asegurar una excelente dispersabilidad del pigmento en los aglutinantes y un brillo todavía más acusado de las lacas pigmentadas con este óxido.

La presente invención resuelve por tanto el problema ecológico planteado por el sulfato de hierro residual puesto que permite su valorización en ácido sulfúrico y óxido de hierro de alta calidad pigmentaria. Una de las ventajas del procedimiento es que permite obtener una vasta gama de tintes de pigmentos rojos actuando sobre un parámetro fácil de manejar: la temperatura de la última calcinación. La eliminación de las impurezas perjudiciales durante el procedimiento presenta además la ventaja de dar a estos pigmentos una pureza de tinte que les hace al menos comparables a los mejores pigmentos rojos existentes en el mercado. Los pigmentos así obtenidos tienen un poder colorante igual ó superior a los de Fe_2O_3 actualmente comercializados. Otras características de los pigmentos según la invención son netamente superiores a las de los pigmentos existentes. Tan es así que las tomas de aceite representan menos de la mitad de las de los pigmentos disponibles: esto aporta al utilizador una ventaja económica y ecológica puesto que podrá comprometer menos disolvente en las pinturas que contienen este óxido obteniendo a la vez la misma viscosidad. La composición química de los pigmentos constituye otra ventaja importante de la presente invención: si se parte de sulfato de hierro procedente de la industria de los pigmentos de titanio, la única impureza que puede subsistir a un grado apreciable es TiO_2 ; ahora bien éste - en el límite del 2 % - prácticamente encontrado - no perjudica la pureza de tinte.

Esta observación es en particular importante si los pigmentos obtenidos están destinados a la coloración de los artículos alimenticios, embalajes y plásticos. En efecto, dichos pigmentos se imponen proporciones limitadas en impurezas tóxi-

cas, que se definen para los artículos alimenticios por el artículo 8 de la resolución del 15 de Octubre de 1.964 publicada en el boletín oficial del 4 de Noviembre de 1.964. El tratamiento purificador inherente a la invención contribuye a eliminar algunas de estas impurezas contenidas en el sulfato de hierro residual que ha servido de materia prima, de modo que los pigmentos obtenidos satisfacen ampliamente las exigencias legales de pureza mientras que en los pigmentos del mercado las dosis toleradas son, en algunos casos, sobrepasadas. El hecho de que los pigmentos rojos según la invención satisfagan las exigencias legales de pureza para su utilización en los productos alimenticios constituye una ventaja apreciable con respecto a los pigmentos actualmente comercializados.

Estas diferentes ventajas se ilustran por los ejemplos siguientes. La mayoría de los métodos de controles empleados son clásicos para el experto. Sin embargo algunos de ellos han sido especialmente puestos a punto y serán explicados a continuación.

Para los óxidos de hierro, la determinación de algunas características colorimétricas es más sensible si, en lugar de pigmentar una resina con Fe_2O_3 puro, se incorpora allí una mezcla de este mismo Fe_2O_3 con un pigmento de TiO_2 en proporción dada. Se habla entonces de pintura "degradada" en la que el TiO_2 cumple en suma la misión de revelador de las características colorimétricas del óxido de hierro. El grado de degradación es definido por la relación ponderal $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Todos los ensayos comparativos han sido realizados con el grado de degradación del 25 %. La utilización de un segundo pigmento tal como TiO_2 además del Fe_2O_3 se impone igualmente si se desea determinar el poder colorante de este Fe_2O_3 . El

poder colorante puede definirse por la relación:

$$PC = \frac{100 \times 25}{t}$$

5 donde t es el grado de degradación que sería preciso utilizar con la muestra a examinar para que la pintura correspondiente, controlada con ayuda de un colorímetro, tenga la misma reflectancia al filtro Y que el pigmento de referencia al que se le compara, ajustado en una pintura al 25 % de degradación. Se vé, por ejemplo, que si para obtener la misma intensidad de tinte Y que el óxido de referencia ajustado al 25 % de degradación, es preciso degradar la muestra al 22 %, el poder colorante de esta muestra con respecto a la referencia es de:

$$PC = \frac{100 \times 25}{22} = 113,6 \%$$

15 De un modo cualitativo, se puede resumir diciendo que una muestra de rojo es tanto más colorante cuanto es preciso mezclar menos a una masa dada de TiO_2 para obtener el mismo rojo de referencia.

20 Otra característica importante de un pigmento es la desviación de tinte ΔC que presenta con respecto a los productos existentes de excelente calidad. Un nuevo óxido se considera como satisfactorio si presenta con respecto a una de las cualidades comerciales existentes, una desviación de tinte que no sobrepasa el límite correspondiente a la precisión de las medidas (es decir ΔC aproximadamente 1,5) y si, además su poder colorante es superior ó igual al del pigmento conocido. Las desviaciones de tinte ΔC tomadas en consideración en los ejemplos siguientes han sido establecidas del siguiente modo: muestras de pintura, a base de resina alquido, se preparan al grado de degradación del 25 % con cada uno de los óxidos conocidos y

se miden las coordenadas tricromáticas X, Y, Z correspondientes; según la misma formulación, se incorpora en el aglutinante el pigmento obtenido según la invención y se mide igualmente las reflectancias para los filtros tristímulo X, Y, Z. Se determina entonces la desviación de tinte ΔC (en unidades Mac Adam - National Bureau of Standards - Proyecto de norma ASTM D 2244 - 64T) entre la muestra y los diferentes óxidos conocidos. Entre los pigmentos conocidos, aquel al que se puede comparar un óxido preparado según la invención es el que se acerca más en cromaticidad, es decir el que presenta con respecto a él la desviación de tinte menor. Esta búsqueda de pigmento conocido que es el más próximo de una muestra dada recurre a cálculos bastantes largos que se han tratado ventajosamente con ayuda de un micro-ordenador. Si ΔC es inferior a 1,5 se considera que la diferencia entre la muestra y la referencia es insignificante, es decir que la pureza de tinte de la muestra es tan buena como la del pigmento correspondiente existente en el mercado. Todas las comparaciones presentadas en los ejemplos inciden sobre pigmentos preparados ya sea según el estado de la técnica ó bien según la invención con su homólogo del mercado más próximo en cromaticidad. Uno de los elementos particularmente interesantes de esta comparación es el valor de la componente Z dado por el colorímetro, puesto que ésta es característica de la tonalidad del rojo obtenido. Degradando al 25 %, los pigmentos de calidad actualmente disponibles en el mercado cubren un intervalo que vá de $Z = 15$ (para las tonalidades anaranjadas) a $Z = 38$ (para la tonalidad más violácea).

La dispersabilidad de los pigmentos, expresada en micrones se mide con el calibre NORTH después de 5 y 30 minutos

de trituración del óxido en medio alquido, en presencia de bolas de vidrio de 4 mm de diámetro. Contra menores sean estos valores, mejor es la fineza del triturado y por ende la dispersabilidad.

5 El pH de los pigmentos se mide según la norma AFNOR T 30-035. Se considera generalmente que pigmentos cuyo extracto acuoso tiene un pH comprendido entre 5 y 9 son satisfactorios. Las suspensiones acuosas obtenidas trabajando conforme a esta norma igualmente han servido para determinar indirectamente la proporción en sales solubles del pigmento acabado. A este respecto, la resistividad del extracto acuoso se mide: 10 contra más elevada sea, más baja es la proporción en sales solubles.

15 Las tomas de aceite se determinan según la norma AFNOR T 30-022. Se recuerda que las cifras que expresan la toma de aceite representan la masa de aceite necesaria para obtener una pasta firme y lisa a partir de 100 gramos de pigmento.

20 La brillanted se mide con ayuda de un brillantómetro ZEISS GP 2, con una incidencia de 20° , sobre pinturas alquidos cocidas en el horno, siendo la concentración pigmentaria volúmica de 16. Contra más elevada sea la cifra, mejor es la brillantez.

EJEMPLO 1

25 La materia prima utilizada era un sulfato ferroso de la industria del TiO_2 por vía sulfúrica caracterizado por una relación $Mn/Fe_2O_3 = 0,63 \%$. Su análisis más completo es el siguiente: $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ 94 %, Fe 19,0 %, SO_4^{--} 34,75 %, Mn 0,18 %, Ti 0,13 %, Mg 0,20 %, Zn 0,02 %, Co 0,003 %. Un óxido de hierro exento de impurezas solubilizables ha sido preparado conforme a la solicitud de patente alemana nº 11 44 248. La sal pre- 30

5 viamente deshidratada y aglomerada en gránulos de 3 mm de diámetro ha sido calcinada hasta 1° de transformación en Fe_2O_3 de 91,7 %; la calcinación ha durado 15 minutos a 800°C. El producto calcinado ha sido sometido a un lavado pulsado con agua, se-
cado y triturado y después sometido al conjunto de los contro-
les pigmentarios y analíticos. Los resultados aparecen en el
cuadro nº 1 (ejemplo 1 - Columna e). Se vé que la pureza quí-
mica es satisfactoria. Por el contrario, algunas propiedades
10 pigmentarias esenciales son netamente deficientes. De la com-
paración con una gama existente de pigmentos rojos comerciales
de calidad surge que la muestra preparada según la solicitud de
patente alemana 11 44 248 se parece más al pigmento más anaran-
jado (Z = 14) (columna h) pero que, incluso con respecto a este
pigmento, presenta una desviación cromática elevada ($\Delta C = 2,6$).
15 El método operatorio descrito en esta patente no permite obte-
ner pigmentos caracterizados por Z superiores a 14 aproximada-
mente; los rojos neutros ó violáceos no pueden por tanto obte-
nerse. Igualmente se pone de manifiesto el pH fuera de toda
norma y la proporción bastante elevada en sales solubles del
20 óxido así obtenido que no responde por tanto al objetivo desea-
do en la presente invención.

EJEMPLO 2

25 $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ de idéntico origen que el del ejemplo 1
ha sido parcialmente deshidratado y granulado en un "spray-gra-
nulado" de la Sociedad NIRO ATOMIZER (Copenhague). Las esféri-
las de 1 - 3 mm de $FeSO_4 \cdot H_2O$ obtenidas han sido introducidas con
ayuda de un tornillo sin fin, en continuo y a razón de 4 kg por
hora en un horno rotativo horizontal de 2 m de longitud. Los só-
lidos se desplazan allí en un tubo de acero refractario NS 30
30 de 20 cm de diámetro, calentado exteriormente por gas con ayuda

de una rampa de quemadores MEKER subordinados a una regulación automática de temperatura. El sulfato de hierro parcialmente calcinado y los gases de calcinación son trasegados a la misma extremidad del horno. El tiempo de estancia medio del sólido en el horno es de 1 hora 30 minutos. La temperatura del horno era regulada a 790°C. El óxido obtenido ha sido triturado y sometido a los diferentes controles. Los resultados del cuadro nº 1 ponen de manifiesto que aquél de los pigmentos del mercado del que este óxido se acerca más, se caracteriza por un Z de 17,5 con degradación al 25 %. Con respecto a este óxido del mercado, el pigmento según el ejemplo 2 presenta una desviación cromática importante ($\Delta C = 3,9$) que es reveladora de la falta de pureza procedente de los cationes extraños. Además, este óxido presenta un pH netamente ácido y un grado de sales solubles elevado. Finalmente se observa que en virtud de su proporción elevada en Zn, este óxido no satisface las proporciones límites impuestas por la resolución del 15 de Octubre de 1.964. El producto así obtenido no es por tanto un pigmento de calidad.

EJEMPLO 3

Sulfato ferroso de igual origen que el utilizado en los ejemplos 1 y 2 ha sido secado y granulado como se indica en el ejemplo 2. Los granulados han sido mezclados con azufre triturado a razón de $S/FeSO_4 \cdot H_2O = 5 \%$. Esta mezcla ha sido introducida en continuo con ayuda de un tornillo sin fin apropiado en el horno de calcinación ya utilizado para el ejemplo 2. La temperatura del horno era de 670°C y el tiempo de estancia medio de 1 hora 30 minutos. La fracción Fe insolubilizada/Fe total era de 91 %. Los granulados calcinados han sido dispuestos en un Büchner donde han sufrido un lavado por corrien-

te de agua ascendente hasta la eliminación total del hierro soluble. El producto ha sido puesto en contacto, a continuación, con sosa decinormal hirviente, y después de nuevo lavado con agua. El producto lavado ha sido secado en estufa y después
5 calcinado en un segundo horno horizontal en el que un vigoroso barrido de aire era asegurado, a contra-corriente del producto. La temperatura era de 820°C, el tiempo de estancia medio de 1 hora 30 minutos, el caudal de alimentación de 2 kg/hora en óxi-
10 do lavado y secado. Después del enfriamiento, el óxido ha sido triturado en un triturador a ovoides y micronizado.

En el cuadro nº 1 se vé que el pigmento obtenido tiene una cromaticidad muy próxima ($\Delta C = 0,6$) de un pigmento de calidad del mercado que tiene una tonalidad que tira al anaranjado ($Z = 15$). Pero el poder colorante de la muestra preparada según la invención es superior (113). La toma de aceite de
15 10,1 es mucho más favorable que la del pigmento homólogo disponible en el mercado (28).

Se describe igualmente una neta ventaja sobre la brillantez. Diferencias muy importantes aparecen igualmente
20 para las proporciones en elementos nocivos cuyas proporciones límites admisibles en los pigmentos destinados a la coloración de las sustancias alimenticias se definen por la resolución ministerial del 15 de Octubre de 1.964). Contrariamente al pigmento homólogo del mercado, las proporciones en impurezas del
25 óxido según el ejemplo 3 son inferiores a las proporciones límites. (Estas proporciones límites son evocadas en la columna de la derecha de los cuadros nº 1 y 2).

Se vé por tanto que el pigmento preparado conforme a la invención presenta ventajas apreciables con respecto a un
30 pigmento correspondiente de buena calidad actualmente disponi-

ble en el mercado.

EJEMPLO 4

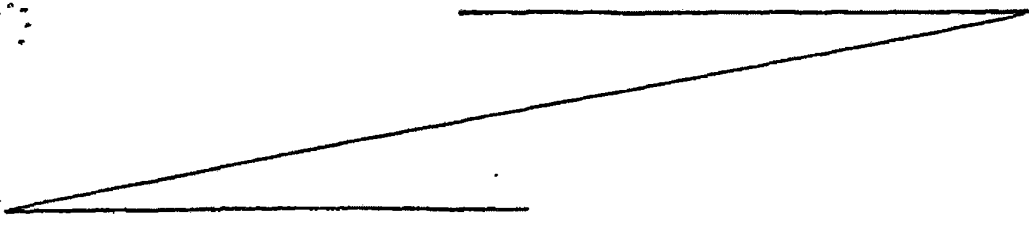
5 Se ha operado como para el ejemplo 3 con la única di-
ferencia de que la temperatura durante la calcinación pigmen-
taria era de 845°C en lugar de 820°C. Las características quími-
cas y pigmentarias de esta muestra reproducidas en el cuadro
nº 2 permiten concluir, como en el ejemplo anterior, que el
pigmento rojo, ligeramente anaranjado, obtenido, presenta sus-
tancialmente ventajas con respecto a su homólogo conocido an-
10 tes de la invención,

EJEMPLO 5

15 Se ha operado como para los ejemplos 3 y 4 con la
única diferencia de que la temperatura de la calcinación pig-
mentaria era de 880°C. El pigmento obtenido ha sido tritura-
do en un triturador a ovoides pero no micronizado. Se ha ob-
tenido así un pigmento rojo que presenta las ventajas ya evoca-
das en el ejemplo 3 con respecto a un pigmento standard, (véa-
se cuadro nº 2).

EJEMPLO 6

20 Se ha operado como para el ejemplo 5 pero la tempera-
tura de calcinación era de 960°C. El pigmento así obtenido es
de un rojo francamente violáceo que corresponde al otro extre-
mo de los rojos de Fe₂O₃ del mercado. Todavía se pone de mani-
fiesto en el cuadro nº 2 numerosas características para las
25 que el pigmento según la invención es más ventajoso que su ho-
mólogo conocido.



CUADRO 1

Características	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		(a) propor- ciones máximas
	e	h	e	h	e	h	
A: degradación	21,9	25	26,1	25	22,2	25	
B: coordenadas							
Y	22,9	22,9	20,0	20,0	21,0	21,0	
X	30,2	29,6	25,4	26,0	27,9	27,8	
Z	13,0	14,0	15,2	17,5	15,1	15,0	
C: desviación cromática ΔC	2,6		3,9		0,6		
D: poder colorante:	114	100	96	100	113	100	
E: toma de aceite:	25,4	29	10,5	26	10,1	28	
F: Brillantez	29	21	28	30	58	20	
G: Fineza en μ							
5 min.	95	75	90	65	80	80	
30 min.	40	37	35	35	35	40	
H: pH	2,6	7,4	2,9	5,7	6,3	7,5	
I: Resistividad KOhm x cm	0,7	7,2	1,0	5,1	4,6	7,0	
Fe2O3 %	96,1	96	96,0	96	97,0	96	
Mn %	0,01	0,07	0,6	0,09	0,02	0,09	
As mg/kg	1,1	150	4	95	1	140	5
Pb mg/kg	< 2	74	2	72	< 2	79	20
Sb mg/kg	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	< 25	100
Cu mg/kg	5	524	6	690	4	520	100
Gr mg/kg	8	555	7	835	< 5	500	100
Zn mg/kg	6	437	600	420	< 5	405	100
SO4Ba mg/kg	< 5	1000	< 5	100	< 5	950	100

Las leyendas detalladas que corresponden a este cuadro son el objeto del cuadro 3.

C U A D R O 2

Características	Ejemplo 4		Ejemplo 5		Ejemplo 6		(a) propor- ciones máxim:
	e	h	e	h	e	h	
A: degradación	22,4	25	23,0	25	23,3	25	
B: coordenadas							
Y	20,1	20,1	22,2	22,2	30,3	30,3	
X	25,7	26,0	26,6	26,7	32,7	32,7	
Z	17,6	17,8	24,3	24,5	37,5	38,0	
C: desviación cromática ΔC	1,1		0,6		0,5		
D: poder colorante	111	100	109	100	107	100	
E: toma de aceite	9,4	25	9,0	22	9,5	15	
F: Brillantez	76	35	50	29	32	16	
G: Fineza en μ							
5 min.	60	60	80	55	62	37	
30 min.	22	30	30	27	37	27	
H: pH	6,5	5,7	6,2	5,4	7,6	7,0	
I: Resistividad kOhm x cm	5,1	7,0	16	10	18	18	
Fe ₂ O ₃ %	97,2	96	97,2	96	97	96	
Mn %	0,03	0,09	0,01	0,12	0,04	0,07	
As mg/kg	1,5	100	2	80	1,8	75	5
Pb mg/kg	< 2	68	< 2	70	< 2	64	20
Sb mg/kg	< 25	< 25	< 25	< 25	25	< 25	100
Cu mg/kg	6	727	5	415	6	354	100
Cr mg/kg	< 5	869	< 5	612	< 5	426	100
Zn mg/kg	< 5	424	< 5	395	< 5	211	100
SO ₄ Ba: mg/kg	< 5	50	< 5	1500	< 5	3200	100

Las leyendas que corresponden a este cuadro son el objeto del cuadro 3.

C U A D R O 3

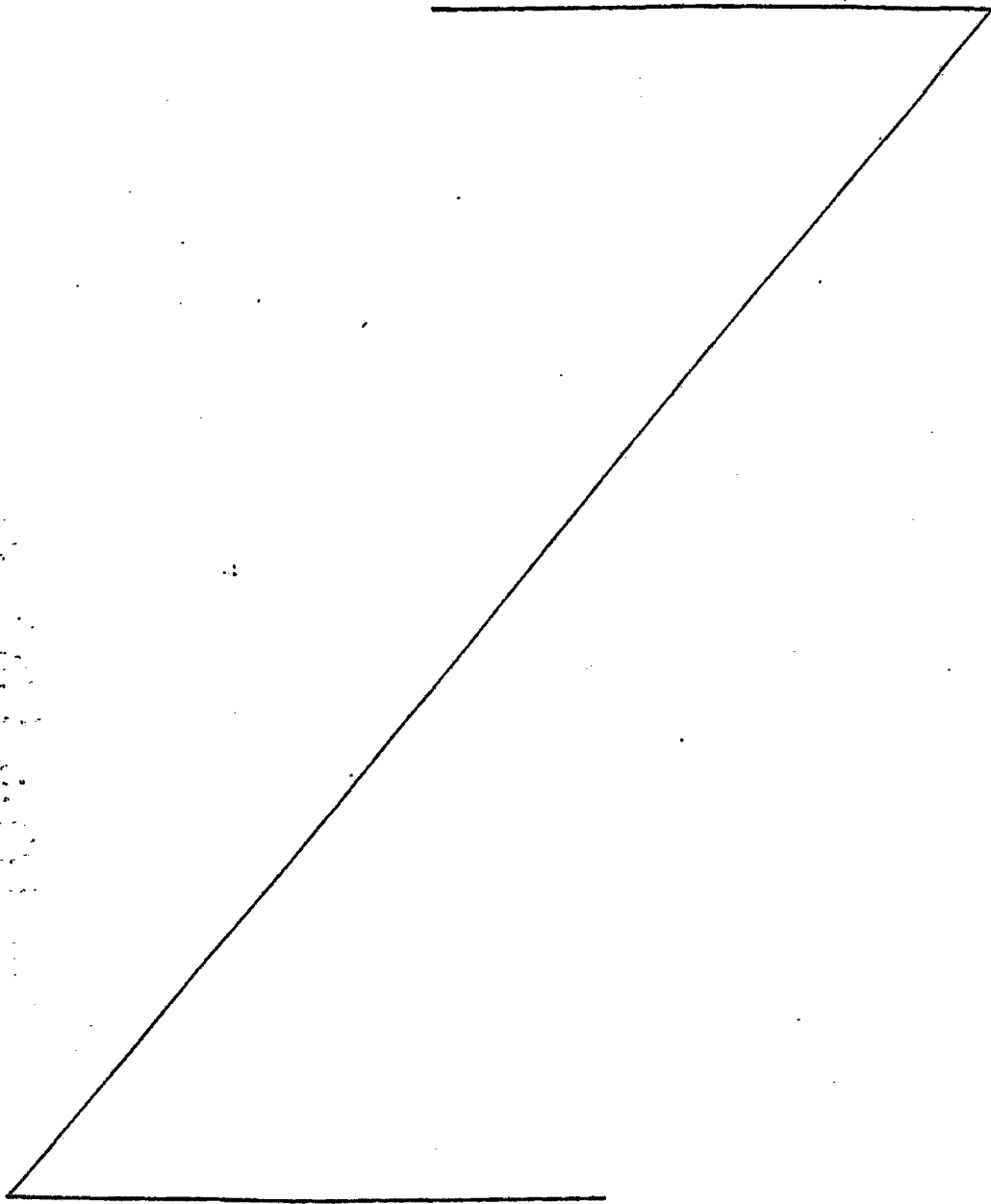
Leyendas detalladas de los Cuadros nº 1 y 2

- 5 A: Grado de degradación t (en %) a utilizar con la muestra (e) para obtener el mismo Y que para el pigmento homólogo del mercado al 25 % de degradación (h).
- B: coordenadas tricromáticas al t % de degradación para la muestra (e) y al 25 % de degradación para su homóloga del mercado (h).
- 10 C: desviación cromática ΔC entre la muestra según el ejemplo (e) y su homóloga del mercado (h).
- D: poder colorante de la muestra (e) con respecto a su homóloga del mercado (h) : $PC = 2500 / t$.
- E: toma de aceite (g de aceite para 100 g de pigmento).
- F: brillantez.
- 15 G: fineza de la trituración en micrones medida después de 5 y 30 minutos de trituración en presencia de bolas.
- H: pH determinado según la norma AFNOR T 30-035.
- I: Resistividad del extracto acuoso expresada en kiloOhmios centímetro.
- 20 e: características del pigmento descrito según el ejemplo.
- h: características del pigmento comercial más próximo en cromaticidad.
- a: proporciones límites en impurezas tóxicas impuestas por la resolución ministerial del 15 de Octubre de 1.964. (Boletín oficial del 4 de Noviembre de 1.964) relativa a las sustancias utilizables para colorear los artículos alimenticios.
- 25

30 Para el conjunto de los pigmentos presentados en el cuadro nº 1 y 2, las impurezas Cd, Hg, Se, Tl, U, CrO_4^{2-} , Ba^{2+} , constituyentes orgánicas son ó bien indescubribles ó

bién con una proporción inferior al máximo tolerado por dicha resolución.

5 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.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de fabricación de pigmentos rojos de Fe_2O_3 a partir de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ procedente en particular de las industrias decapantes ó de la industria del TiO_2 , parcialmente deshidratado y granulado para hacerlo apto a la calcinación, caracterizado por una calcinación y un lavado seguidos de otra calcinación pigmentaria y de una trituración.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende una transformación de $90 \pm 5 \%$ del sulfato en óxido durante la calcinación.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque comprende la realización de la calcinación en presencia ó no de reductor.

15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende una calcinación en continuo en un horno de calentamiento externo en el que la materia sólida y los gases de calcinación se recogen en continuo del mismo lado del horno, utilizándose los gases para la fabricación de ácido sulfúrico.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque comprende la utilización de azufre como reductor.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el grado de azufre está comprendido entre 0,1 y 2 veces la estiquimetría, preferentemente entre 1 y 1,5 veces.

25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el lavado del producto calcinado es efectuado en condiciones que no ocasionan una destrucción mecánica de los granulados procedentes de la calcinación.

30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la operación de lavado comprende

un tratamiento con ayuda de una solución alcalina caliente intercalada entre dos tratamientos con agua.

5 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la calcinación pigmentaria se efectúa en un horno barrido por un gas que circula a contracorriente del óxido de hierro.

10 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque pigmentos de tonalidad roja anaranjada, se obtienen preferentemente por una calcinación pigmentaria efectuada entre 750 y 820°C.

15 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque pigmentos de tonalidad roja se obtienen preferentemente por una calcinación pigmentaria efectuada entre 820 y 900°C.

15 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque pigmentos de tonalidad roja violácea se obtienen preferentemente por una calcinación pigmentaria efectuada entre 900 y 1.000°C.

20 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque comprende la realización de una micronización tras la trituración del pigmento.

25 14.- Procedimiento de fabricación de pigmentos rojos de Fe_2O_3 , tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 3 OCT. 1979

THANN ET MULHOUSE

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
n. o. Firmador J. Suarez Diaz