

404475

21



404475

Int. Cl.:	C09c

P. - 51.281

B 7422L ED/EF

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE _____

SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOCIETE DES MINES ET FONDERIES DE ZINC DE LA
VIEILLE MONTAGNE, SOCIÉTÉ ANONYME

sociedad anónima belga

con domicilio en 9-4900 Angleur, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN PIGMENTO
COMPUESTO A BASE DE PLOMO DIVALENTE, DE CROMO
HEXAVALENTE Y DE ACIDO SILICICO"
(Clase Internacional C09c)

404475



La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un pigmento compuesto a base de plomo divalente, de cromo hexavalente y de ácido silícico.

5 Para proteger productos y construcciones metálicas contra la corrosión, es conocida la aplicación a los mismos de al menos una capa de un producto de revestimiento que comprende un pigmento anti-corrosión.

10 Si bien existen diversas especies de pigmentos, los fabricados a base de cromato básico de plomo poseen propiedades excelentes de inhibición de la herrumbre, lo cual hace que su empleo sea muy recomendable; sin embargo, el empleo de los productos que contienen un pigmento a base de cromato de plomo está limitado en muchos casos a causa de su elevado precio de coste.

15 Por otra parte, los cromatos se utilizan con frecuencia como pigmentos coloreados para la fabricación de pinturas, y en particular de las pinturas para señalización de carreteras.

20 El problema que constituye la base de la invención estriba en proporcionar un procedimiento simple y económico que permita obtener un pigmento de muy buena calidad a base de plomo divalente, de cromo hexavalente y de ácido silícico.

25 El procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que se trata sílice molida en forma

15.7.72

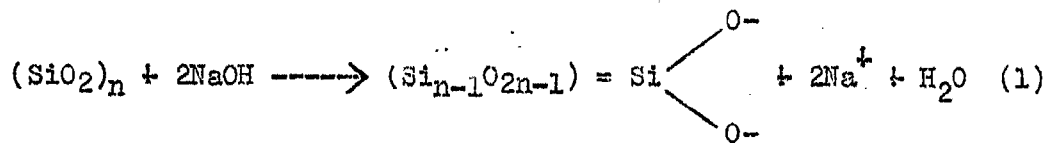
404475

21.11.51



de polvo fino con una solución acuosa de hidróxido de sodio de tal manera que se obtenga una suspensión de sílice activada sobre la que se forman a continuación directamente en medio acuoso, simultáneamente, una sal de plomo del grupo de los cromatos y silicocromato de plomo en forma de cristales mixtos.

En la primera parte del procedimiento según la invención, la sílice natural finamente molida y puesta en suspensión en agua se trata con hidróxido de sodio en solución; en exceso. De este modo, el hidróxido de sodio reacciona en la superficie con la sílice creando en ella radicales silicato de acuerdo con la ecuación química:



Esta reacción de activación de la sílice se efectúa llevando el pH de la suspensión a aproximadamente 12; la reacción tiene lugar a la temperatura ambiente, y su duración se regula en función de la naturaleza de la sílice con el fin de evitar la formación de silicato de sodio soluble.

Una vez activada de esta manera la sílice, se lleva a cabo inmediatamente a continuación la segunda parte esencial del procedimiento; en un modo de realización, a la suspensión acuosa de sílice que contiene un exceso

15.7.72

404475

29/III



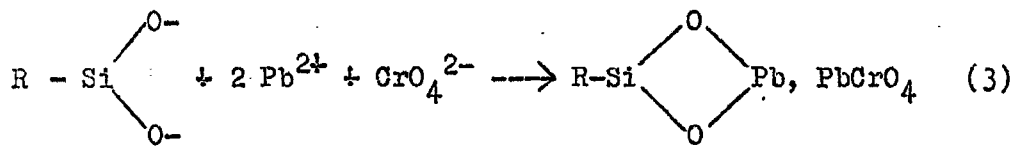
de hidróxido de sodio libre, se añaden los elementos necesarios para la formación simultánea de hidroxicromato de plomo y de silicocromato de plomo.

En el medio básico, se producen simultáneamente las dos reacciones siguientes:

- la formación de un hidroxicromato de plomo se efectúa por una reacción del tipo:



- la formación simultánea y efectuada en el mismo medio, de silicocromato de plomo en la superficie de la sílice activada, tiene lugar según la reacción:



Debido a ello, por estas dos reacciones simultáneas producidas en el mismo medio básico líquido, se forman simultáneamente cristales de hidroxicromato de plomo y de silicocromato de plomo en cristalización conjunta, que envuelven a los granos de sílice; se obtiene así un producto compuesto en el que se han formado enlaces entre los diversos componentes.

El producto obtenido después de la realización de estas dos reacciones se separa por filtración, se lava con agua pura y se seca del modo conocido. La deshidrata-

15.7.72

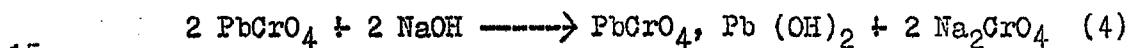


ción total de los grupos hidroxilo del precipitado se puede obtener por calcinación, lo cual tiene también como efecto acentuar su estado cristalino y disminuir su poder de tinción.

5 La reacción (2) se puede llevar a cabo de diversas maneras dependiendo de los compuestos químicos utilizados para aportar los diversos iones necesarios.

- En el primer caso, se utiliza cromato de plomo neutro, que reacciona con el exceso de hidróxido de sodio; el
10 cromato de plomo aporta las dos especies de iones necesarias, es decir los iones de cromo y los iones de plomo.

En este caso, de acuerdo con el esquema de la reacción (2), se produce la reacción siguiente:



Como se ha indicado arriba, las reacciones (4) y (3) son simultáneas. Las cantidades de PbCrO_4 y NaOH utilizadas son las que corresponden a las proporciones estequiométricas que conducen a la formación del hidroxicromato de
20 plomo.

Conforme a las características propias del cromato de plomo utilizado, la reacción tiene lugar a la temperatura ordinaria o mejor hacia 50°C .

Después de la realización de las reacciones (4) y (3), se filtra; se añade al filtrado una sal de plomo,
25

15.7.72

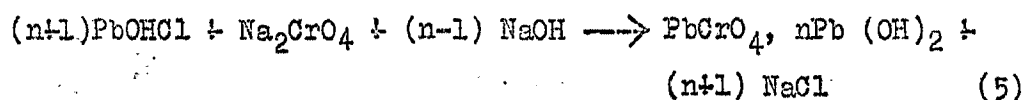
404475



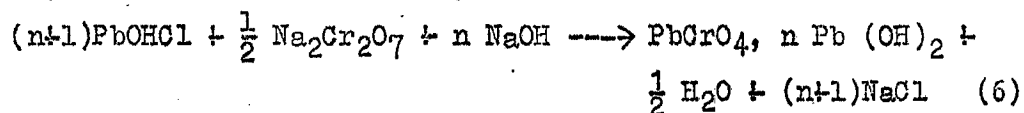
lo que hace precipitar cromato de plomo que, después de su separación, puede volver a utilizarse.

En un segundo caso, se hace reaccionar hidróxi-
cloruro de plomo, cromato de sodio o dicromato de sodio
con hidróxido de sodio.

Si se utiliza cromato de sodio, siempre según el esquema de la reacción (2), se efectúa la reacción siguiente:



Si se hace uso de dicromato de sodio, la reacción es como sigue:



La operación se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 20-25°C; a la suspensión de sílice activada se añade simultáneamente hidroxiclорuro de plomo y cromato de sodio.

La reacción es suficientemente rápida para que se pueda considerar un procedimiento continuo.

De las ecuaciones (5) y (6) arriba indicadas, se deduce que cuando se modifica la proporción molar del cromato o del dicromato de sodio con respecto al hidróxi

15.7.72

404475



do de sodio, se modifica la composición del producto final.

En particular, es posible obtener el hidroxicromato de plomo correspondiente a $n = 1$, pero entonces es preciso, a pesar de todo, utilizar la cantidad de hidróxido de sodio necesaria para hacer al medio lo bastante alcalino para que tenga lugar la reacción, es decir que es preciso que el pH se encuentre comprendido entre 11 y 11,5. Esta reacción (5) y la reacción (3) son todavía simultáneas. Si se desea un producto que contenga más $Pb(OH)_2$ que el hidroxicromato, es suficiente añadir la cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio a la solución de cromato de sodio o de dicromato de sodio, respectivamente, según una u otra de las reacciones (5) ó (6).

Según una variante de la realización del procedimiento, es posible en particular formar un cromato neutro de plomo correspondiente a $n = 0$ en la reacción (6); en estas condiciones, después de haber activado la sílice, se neutraliza el exceso de hidróxido de sodio por adición de ácido clorhídrico; el medio se mantiene así exento de hidróxido de sodio en exceso durante las reacciones (3) y (5); la neutralización se lleva a cabo de tal manera que el pH no sea nunca inferior a 4,7 con el fin de conservar las propiedades de actividad de la sílice.

Está claro que, sin apartarse de la presente

15.7.72

404475

21 Jul



invención, el procedimiento puede experimentar ciertas modificaciones o adaptaciones; así, por ejemplo, es posible utilizar ácido crómico al que se ha añadido la cantidad deseada de una base fuerte soluble para formar los cromatos o dicromatos alcalinos.

EJEMPLO 1

Con ayuda de un agitador mecánico muy enérgico, se ponen en suspensión en 10 litros de agua a la temperatura de 20 a 25°C, 2700 g de sílice en polvo molida a una finura de 2 a 9 micras. Se añade 1 litro de lejía de sosa que contiene 350 g de hidróxido de sodio por litro, y se mantiene la agitación durante 5 minutos.

Se introducen 2820 g de cromato de plomo en forma de una suspensión en un volumen de 4 litros de agua. Se agita durante 30 minutos más, con lo que se obtiene un precipitado que se separa por filtración. El precipitado separado se lava con agua abundante, y a continuación se seca y se calcina a 600°C durante aproximadamente 1 hora en un horno rotativo.

Finalmente, se recoge un producto de color rosa anaranjado, de densidad igual a 3,48 y que contiene CrO_3 : 7,70%; SiO_2 : 54%; PbO : 39%.

Sometido a un ensayo con líquido denso constituido por bromoformo, el producto no manifiesta separación alguna, lo cual demuestra que el hidroxicromato de plomo



está perfectamente unido a la sílice.

El filtrado que se ha separado del producto precipitado contiene el cromato de sodio que, como se ha indicado anteriormente, se libera por la reacción del cromato de plomo con la sosa.

A este filtrado, se añade una sal de plomo de tal manera que se precipite cromato de plomo, el cual se recupera por filtración y puede volver a ser utilizado en un procedimiento de régimen continuo.

EJEMPLO 2

En aproximadamente 1,1 litros de agua, se pone en suspensión 270 g de sílice molida a una finura de 2 a 9 micras; se añaden a continuación 6,5 g de sosa cáustica a partir de una solución que contiene aproximadamente 300 g de sosa por litro, y se agita durante 5 minutos. A la suspensión de sílice así activada, se añaden luego 0,2 litros de una solución de cromato de sodio, NaCrO_4 , con una concentración de 318 g/l. Se añaden seguidamente 221 g de hidroxiclорuro de plomo puestos en suspensión en aproximadamente 30 cl de agua.

Se agita durante 1 hora aproximadamente, se filtra, se lava y se seca el producto obtenido, que posee un poder de tinción elevado.

El producto obtenido tiene la siguiente composición en peso: SiO_2 : 54%; CrO_3 : 7,8%; PbO : 38,2%.

15.7.72

404475



Las proporciones molares de los componentes del producto obtenido son: CrO_3 : 1; SiO_2 : 11,5, y PbO : 2,2; es decir que, para 1 mol de CrO_3 , el producto contiene 2,2 moles de PbO y 11,5 moles de SiO_2 .

5

El producto obtenido tiene un gran poder de tinción y puede someterse a la calcinación; modificando la duración y la temperatura de calcinación, es posible modificar a voluntad ciertas propiedades del producto, tales como particularmente el poder de tinción, de acuerdo con el destino previsto.

10

La aplicación del procedimiento de acuerdo con el ejemplo 2 anterior es particularmente interesante desde el punto de vista económico, a consecuencia del empleo de hidroxiclорuro de plomo, el cual se puede obtener a partir del tratamiento de los residuos de zinc.

15

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica, el 18 de Noviembre de 1.971, bajo el N° 43.501 (Lieja) se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

20

25

15.7.72

404475



REINVIDICACIONES

5 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 siguientes:

10 1. Procedimiento de fabricación de un pigmento compuesto a base de plomo divalente, de cromo hexavalente y de ácido silícico, que consiste en tratar sílice molida en polvo fino con una solución acuosa de hidróxido de sodio libre en exceso para obtener una suspensión de sílice activada, en formar en medio acuoso directamente sobre esta sílice activada, simultáneamente en forma de cristales mixtos, dos sales diferentes a base de plomo que pertenecen ambas al grupo de los cromatos.

15 2. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que sobre la sílice activada se forman simultáneamente, de modo directo en medio acuoso básico, un hidroxocromato de plomo y un silicocromato de plomo.

20 3. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se añade cromato de plomo neutro directamente al medio que contiene la suspensión de sílice

25
15.7.72

404475



activada e hidróxido de sodio en exceso.

5 4. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el hidroxicromato de plomo se obtiene haciendo reaccionar una sal básica de plomo y un cromato alcalino directamente en el medio acuoso que contiene la suspensión de sílice activada e hidróxido de sodio en exceso.

10 5. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por el hecho de que la cantidad de hidróxido de sodio en exceso en la suspensión de sílice activada es al menos igual a la cantidad estequiométricamente necesaria para la formación de hidroxicromato de plomo.

15 6. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que la sal básica de plomo es hidroxicloloruro de plomo.

20 7. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por el hecho de que el cromato alcalino es cromato o dicromato de sodio.

25 8. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por el hecho de que la proporción mo-
15.7.72

404475



lar de la cantidad de cromato alcalino añadida con respecto al hidróxido de sodio es variable de acuerdo con la proporción de $PbO/PbCrO_4$ deseada en el producto final.

5 9. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por el hecho de que el medio acuoso alcalino contiene una cantidad de hidróxido de sodio en exceso con relación a la estequiometría, igual a aproximadamente 0,1 molécula-gramo por molécula-gramo de sal básica de plomo.

10 10. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que sobre la sílice activada se forma simultáneamente, de modo directo en medio acuoso neutro, un cromato de plomo neutro y un silicocromato de plomo.

15 11. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el medio acuoso que contiene la sílice activada y el hidróxido de sodio en exceso se neutraliza por adición de un ácido.

20 12. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que la neutralización se lleva a cabo de tal manera que el pH del medio acuoso no sea inferior a 4,7.

25 13. Procedimiento de fabricación de un pigmento
15.7.72

404475



to de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el cromato de plomo neutro se obtiene haciendo reaccionar una sal básica de plomo y un cromato ácido.

5

14. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por el hecho de que la sal básica de plomo es hidroxiclорuro de plomo, y el cromato ácido es dicromato de sodio.

10

15. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que el producto final de la reacción o bien se seca, o bien se calcina.

15

16. Procedimiento de fabricación de un pigmento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por el hecho de que las reacciones se llevan a cabo de acuerdo con un procedimiento discontinuo o continuo.

20

17. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, durante la reacción de activación de la sílice, el pH de la suspensión es igual a 12 aproximadamente.

25

18. Procedimiento de fabricación de un pigmento compuesto a base de plomo divalente, de cromo hexavalente y de ácido silícico.

15.7.72

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-



404475

21 JUL



tecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 21 JUL. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.

15.7.72
MSG

- 15 -

