



CO9C; B44D

NUMERO 427.935

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: FERRO (GREAT BRITAIN) LIMITED.

RESIDENCIA: Wombourne, WOLVERHAMPTON, Staffordshire,

.....Inglaterra.....

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA FORMACION DE UN

.....REVESTIMIENTO DE SILICE AMORFA".....

Prioridad: Patente británica n.º 31642/73 del 3-7-73



1

EXTRACTO

5

Se obtiene un recubrimiento de sílice amorfa densa sobre partículas de pigmento por precipitación de sílice a partir de solución a pH alcalino y a una temperatura por debajo de 60°C, en presencia de un electrolito fuerte tal como una sal de metal alcalino o de amonio. Las partículas recubiertas de sílice así obtenidas tienen termoestabilidad mejorada. Además pueden recubrirse con una cera u otro material de recubrimiento.

10

Esta invención se refiere a partículas de pigmento recubiertas con sílice y a un método para su obtención.

15

Es conocida la forma de recubrir partículas de pigmento de cromato de plomo, con una capa de sílice amorfa densa. Este recubrimiento mejora la termoestabilidad y la permanencia del color de las partículas de pigmento. Antes, tales recubrimientos de sílice, se formaban sobre las partículas de pigmento por adición de una solución acuosa de sílice activa a una suspensión de las partículas a una temperatura por encima de 60°C y un pH de por lo menos 7.

20

En esta invención se ha descubierto otro método de obtener un recubrimiento de sílice amorfa densa sobre partículas de pigmento, según el cual se precipita la sílice a partir de una solución sobre las partículas de pigmento a una temperatura por debajo de 60°C y a pH alcalino en presencia de un electrolito fuerte.

25

30

Según esto, la invención proporciona un método para formar un recubrimiento de sílice amorfa densa sobre partículas de un pigmento que incluye la etapa de precipitación de sílice a partir de solución sobre las partículas

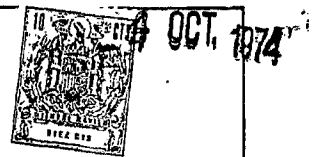


1 de pigmento a una temperatura por debajo de 60°C a un pH de
por lo menos 7 en presencia de un electrolito fuerte.

5 Los pigmentos preferidos son los "pigmentos de
cromato de plomo", entendiéndose por tales todos aquellos
pigmentos en los que el cromato de plomo es el ingrediente
principal. Tales pigmentos incluyen, por ejemplo, la forma
de cristales rómbicos en matices conocidos como "amarillo
primavera" (amarillo verdoso claro); un cromato de plomo
relativamente puro de forma de cristales monoclinicos en
10 matices conocidos como "Amarillo Medio"; y soluciones sólidas
de cromato de plomo, sulfato de plomo y molibdato de
plomo en forma de cristales tetragonales en matices anaran-
jados o rojos amarillentos conocidos como "Naranjas de Mo-
libdato" y "Rojos de Molibdato".

15 En el método de la invención, la sílice se de-
posita como un recubrimiento sobre las partículas del pig-
mento por precipitación de la sílice a partir de una solu-
ción utilizando un electrolito fuerte. Puede utilizarse
cualquier electrolito fuerte siendo los electrolitos prefe-
ridos las sales de metal alcalino y de amonio tales como
20 cloruro de sodio, nitrato de sodio, cloruro potásico y clo-
ruro de amonio. En general, los sulfatos y fluoruros no se
prefieren debido a que el recubrimiento de sílice resultan-
te no es algunas veces tan fuerte como con otros electroliti-
25 tos. Cuando se utilizan sales coloreadas, éstas pueden afec-
tar el color del recubrimiento resultante.

30 La concentración del electrolito fuerte será
comunmente de 2 1/2 a 30% en peso, es decir, será de 2 1/2 a
30 partes en peso de electrolito por 100 partes en peso de
solución. La concentración óptima puede variar de un elec-



1 trolito a otro pero puede encontrarse este valor óptimo con
cualquier electrolito particular por experimentos y ensayos
de rutina. Una concentración de electrolito demasiado baja
5 dá como resultado la formación de gel de sílice. Un exceso
grande de electrolito no produce en sí ningún efecto poco
deseable pero no se prefiere ya que es necesario un lavado
extra del producto y el empleo de un exceso de electrolito
es económicamente poco deseable.

10 La precipitación se efectúa a una temperatura
por debajo de 60°C, normalmente en el intervalo de 15 a
55°C. El pH será por lo menos 7,0, y normalmente en el in-
tervalo de 7,0 a 10,0.

15 Para mejorar la termoestabilidad del pigmento,
no es crítico el peso de recubrimiento de sílice, pero son
deseables recubrimientos de mayor espesor cuando se necesi-
ta resistencia a la abrasión. La sílice, generalmente, for-
ma una película continua que constituye por lo menos un 2%
aproximadamente, normalmente un 5 a 50%, del peso de las
partículas recubiertas.

20 Las partículas recubiertas de sílice se pueden
proveer de uno o varios recubrimientos de otros materiales,
si se desea. Por ejemplo pueden recubrirse con una sal del
ácido rosínico o una sal de un ácido graso de cadena larga
como se describe en la solicitud de la Patente Británica
25 nº 1181055, o con alúmina como se describe en la solicitud
de la Patente Británica nº 1156943. Además se pueden recu-
brir, ventajosamente, con una capa de cera, como se descri-
be en la solicitud de la Patente estadounidense nº 3773535.
30 Para mayores detalles sobre estos procedimientos se hace re-
ferencia a las mencionadas solicitudes.



1 Para que la invención pueda comprenderse más completamente, se dan los siguientes ejemplos unicamente como ilustración. Las partes y porcentajes se dan en peso al menos que se señale de otra forma.

5 Ejemplo 1

Preparación de pigmento de cromato de plomo amarillo, termoestable, resistente a la abrasión

10 Se hace una pasta acuosa a partir de 200 partes de pigmento comercial o preparado de cromato de plomo, con una composición que incluye cromato de plomo y sulfato de plomo, y 1200 partes de agua, en una vasija de reacción equipada con agitador interno. Se agita la pasta vigorosamente para obtener una fina suspensión a 25-40°C, y se añaden 200 partes de cloruro de sodio.

15 Se añaden lenta y simultáneamente 180 partes de solución de silicato sódico (36,2% de $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) diluida en 520 partes de agua, y 30 partes de sulfato de amonio disuelto en 520 partes de agua, a pH de 7-10 a lo largo de un periodo de 3 horas. Se agita la pasta resultante durante 20 minutos más a temperatura de 30 a 50°C.

20 El pigmento de cromato de plomo recubierto de sílice, formado, se lava con 2000 partes de agua 5 veces por decantación, antes del filtrado y secado finales de la pasta resultante a 85-110°C en una estufa de aire.

25 Recubrimiento con cera de polietileno. Se pulverizan 200 partes de la torta de cromato de plomo recubierto de sílice, y se calienta a 110°C durante 2 horas. Se disuelven 30 partes de polietileno, tal como cera polietilénica de baja densidad (Hoechst PA 520) o polietileno de elevada densidad (B.P. Rigidex) en 300 partes de un disolvente ade-

30



1 cuado, por ejemplo tolueno, a 100°C. Se añade entonces el
pigmento caliente de cromato de plomo recubierto de sílice.
Se traba la mezcla a 80-100°C durante 20 minutos, con recu-
5 peración de parte del tolueno. Se enfría la mezcla, mien-
tras se continua mezclando, hasta que se separa el pelie-
tileno y recubre el color. La mezcla enfriada se coloca en
bandejas y se deja secar en una estufa.

El pigmento seco recubierto de producto orgáni-
co se pulveriza en molino.

10 Ejemplo 2

Se hace una pasta de 200 partes de pigmento es-
carlata de cromato de plomo, preparado o comercial, de una
composición que incluye cromato de plomo, sulfato de plomo
y molibdato de plomo, y 1200 partes de agua en una vasija
15 de reacción equipada con agitador interno. Se agita vigorosa-
mente la pasta hasta obtener una suspensión fina a 25-40°C,
y se añaden 200 partes de cloruro sódico como electrolito.
Se añaden lenta y simultáneamente 180 partes de solución de
silicato sódico ($36,2\% \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) diluida en 520 partes de
20 agua, y 30 partes de sulfato amónico, disueltas en 520 par-
tes de agua, a pH 7-10, durante un periodo de 3 horas. Se
agita la pasta resultante durante otros 20 minutos a una
temperatura de 30-50°C. Se lava el pigmento de cromato de
plomo escarlata recubierto de sílice con 2000 partes de
25 agua, 5 veces, por decantación antes del filtrado y secado
finales de la pasta en una estufa de aire a 85-110°C.

Ejemplo 3

El pigmento de cromato de plomo escarlata re-
cubierto de sílice, obtenido en el Ejemplo 2, se recubre
30 con cera de polietileno como sigue. Después del mencionado



1 lavado por decantación, pero antes de filtrar y secar, se
mezcla vigorosamente el pigmento con 82,5 partes de emul-
sión de polietileno (Hoechst Hordamer PEO1) que contiene
40% de sólidos. Se continua la mezcla durante 10 minutos y
5 después se acidifica lentamente con ácido clorhídrico dilui-
do para precipitar el polímero. Se filtra y seca el pigmen-
to recubierto de sílice y recubierto de cera de polietile-
no. Se tritura la torta blanda del pigmento y se ensaya su
resistencia a la abrasión y al calor.

10 Las partículas recubiertas de sílice de los
Ejemplos 1 y 2 (antes de aplicar el nuevo recubrimiento) se
ensayan en cuanto a su estabilidad térmica y química que es
en ambos casos enteramente satisfactoria. En estos ensayos,
se mezclan las partículas en una plancha triturada de mate-
15 rial polímero que se calienta a continuación en una prensa.
Se inspecciona el producto final para el control de la esta-
bilidad del pigmento.

También se tratan para ensayo de su resisten-
cia a la abrasión las partículas recubiertas de cera de los
20 Ejemplos 1 y 3 y aquella resulta en ambos casos buena.

En un ensayo adicional de estabilidad térmica
y química de las partículas recubiertas de sílice de los
Ejemplos 1 y 2 (antes de aplicar el otro recubrimiento), se
mezclan suavemente las partículas recubiertas de sílice
25 con material polímero y se moldean por inyección en condi-
ciones normalizadas a temperaturas entre 250 a 300°C. El ma-
terial ensayado se compara frente a un pigmento de cromato
de plomo normal como patrón para contrastar la estabilidad
relativa del pigmento recubierto. Se obtienen buenos resul-
30 tados para el material recubierto de sílice. Los resultados



1 del ensayo de manchas de sulfuro son favorables frente al
color base de cromato de plomo como patrón.

Ejemplo 4

5 Se ajusta el pH a 3,5 de una solución de 200
partes de nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) en 2.400 partes de
agua, a 18°C. Se añade la solución a una solución agitada
de 96,2 partes de cromato de sodio (Na_2CrO_4) y 4,85 partes
de sulfato de sodio en 2.400 partes de agua a 18°C, durante
un periodo de 20 minutos. Se ajusta el pH a 7,5. Las solu-
10 ciones mezcladas dan una suspensión de pigmento amarillo de
cromo finamente dividido con un pH de aproximadamente 6,0.
Se añaden alúmina, por adición de solución de sulfato de
aluminio, y dióxido de titanio, por adición de solución de
sulfato de titanilo, según los métodos normalizados neutra-
lizando con carbonato sódico para ajustar de nuevo el pH a
15 6,0 eventualmente.

Se lava la pasta por decantación hasta un con-
tenido bajo en sales solubles. Se divide la mezcla lavada
en cuatro porciones, que se tratan como sigue:

20 (a) una primera porción del pigmento amarillo
de cromo se seca y se contrasta el color en cuanto a matiz
para dar una muestra A.

25 (b) una segunda porción de la pasta de pigmen-
to que contiene 50 g de pigmento se añade a 300 ml de agua
que contiene 16,5 g de cloruro de amonio a 18°C. Se diluye
el conjunto a 500 ml y se ajusta su pH a 7,8 - 8,0 por adi-
ción de solución de carbonato de sodio (se pueden utilizar
otras soluciones diluidas de álcalis). Se añade con una agi-
tación vigorosa 45 partes de silicato sódico durante un pe-
30 riodo de 3 horas mientras se mantiene el pH entre 7,5 y 7,8



1 por un sistema tampón.

5 Se lava dos veces el pigmento recubierto con sílice por decantación añadiendo agua a 1.000 partes y dejando depositar. Si se necesitan, pueden utilizarse aditivos de depósito. Después de lavado y decantación completos, se seca el pigmento húmedo en una estufa a 100°C y se pulveriza. Un 25% del pigmento pulverizado se recubre con cera de polietileno utilizando un disolvente como en el Ejemplo 1.

10 El pigmento recubierto de sílice presenta una excelente termoresistencia cuando se ensaya a 300°C en gránulos de polietileno de elevada densidad comparándolo con la muestra A de cromo base. Cuando el recubrimiento de sílice lleva aplicado un recubrimiento exterior de polietileno, éste proporciona resistencia a la abrasión para evitar el deterioro por impacto de la capa de sílice sobre los gránulos de polietileno de elevada densidad cuando están sometidos a sacudidas.

15 (c) La tercera porción se trata como sigue:
20 Se repite el procedimiento de recubrimiento de sílice como se describe en (b) utilizando 29 g de cloruro de amonio como electrolito. A esta concentración, se obtienen buenos resultados en el ensayo de termoestabilidad para el pigmento secado recubierto de sílice en comparación con la muestra A de cromo base.

25 (d) La cuarta porción se trata como sigue:
30 Se añade la pasta lavada que contiene 50 partes del pigmento a 300 partes de agua que contiene 50 partes de cloruro de potasio. Se completa hasta 500 partes con agua y se agita para obtener una fina suspensión a 25°C.



1

Se añaden lenta y simultaneamente 31,5 partes de solución de silicato de sodio ($36,2\% \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) diluida en 150 partes de agua y 4,9 partes de sulfato amónico disuelto en 150 partes de agua, a un pH de 9 y a lo largo de un periodo de 3 horas. Se agita la pasta resultante durante 20 minutos más a una temperatura de 55°C.

5

Se lava el pigmento de cromato de plomo recubierto de sílice por decantación hasta un contenido bajo en sal soluble antes de ser dividida en dos porciones, (i) y (ii).

10

i. Esta porción se filtra y seca a 100°C en una estufa de aire antes de ser pulverizada y ensayada al calor.

15

ii. Esta segunda porción de la pasta que contiene 25 partes de pigmento recubierto de sílice se recubre además con un recubrimiento resistente a la abrasión derivado de las emulsiones de polietileno descritas en la Patente Estadounidense 3.773.535.

20

La emulsión preparada consta de los siguientes ingredientes:

25

Cera de polietileno (peso mol.1800)	40 partes
Acido graso de tall oil (T.O.F.A.)	7 partes
Morfolina	7 partes
Agua	150 partes

(La cera de polietileno es un producto comercial conocido como "Epolene E14").

30

Se prepara la emulsión por fusión y mezcla de cera de polietileno y T.O.F.A. en una primera vasiija abierta equipada con un agitador interno. Con la temperatura



1 ajustada a 115°C, se añade la morfolina en forma continua
y se agita dentro de la mezcla de cera fundida y T.O.F.A.
Se calienta agua en una segunda vasija, equipada con agita-
5 dor, a 95°C - 97°C y se vierte lentamente el contenido de
la primera vasija sobre el agua calentada. Una rápida emul-
sificación tiene lugar y se continua la agitación hasta que
la emulsión se ha enfriado a 45°C.

10 Después de llevar la pasta de pigmento recu-
bierta de sílice, lavada, hasta 500 ml con agua, se añaden
20 partes de emulsión agua-polietileno. Se agita vigorosa-
mente la mezcla que contiene la emulsión añadida, durante
15 minutos y luego se añade ácido sulfúrico al 10% en for-
ma continua hasta que la pasta alcanza un pH de 2,0. Des-
15 pués de 15 minutos de posterior agitación, se filtra la pas-
ta, se recoge el filtrado y se lava la torta filtrada cui-
dadosamente con agua. Se saca entonces la torta del filtro,
se seca en estufa y se pulveriza antes de ensayarla al ca-
lor a 300°C en polietileno de densidad elevada.

20 Los resultados sobre la termoestabilidad pre-
sentan una considerable mejora sobre el comportamiento de
la muestra de cromo base. De nuevo la capa exterior de po-
lietileno forma un medio resistente a la abrasión para la
protección de la capa de sílice frágil. Esto se demuestra
25 en las sacudidas sobre equipo de ensayo Red Devil, utili-
zando gránulos de polietileno de elevada densidad, para dis-
tintos tiempos de sacudida. Estas muestras se moldean luego
por inyección, con el cromo base como patrón, a temperatu-
ras diferentes entre 220°C a 300°C y se compara la estabili-
dad térmica, encontrándose muy favorable.

30



1

Ejemplo 5

5

10

Se hace una pasta de 100 partes de pigmento de cromo amarillo limón (C.I. amarillo en pigmentos 34 parte II Ref. 77603) en una solución acuosa que contiene 25 partes de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a 1000 partes. Se obtiene una suspensión fina por agitación y se eleva la temperatura a 50°C. Se añaden 90 partes de solución de silicato sódico (36,2% $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) diluido a 520 partes con agua y 14 partes de sulfato amónico, manteniéndose un pH de 7-10 durante un periodo de tres horas. Se agita la pasta resultante durante 20 minutos adicionales a una temperatura de 30 a 50°C.

15

Se lava el pigmento de cromato de plomo recubierto de sílice formado con 2000 partes de agua, cinco veces por decantación. Se filtra la pasta de pigmento recubierta de sílice, se seca a 100°C en estufa y se muele.

20

En el ensayo térmico, el material recubierto de sílice presenta resultados extremadamente favorables cuando se compara con el cromo limón base.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

25

30

1. Un método para obtener un recubrimiento de sílice amorfa densa sobre partículas de pigmento que incluye la etapa de precipitación de sílice de una solución sobre partículas de pigmento a una temperatura por debajo de 60°C a un pH de por lo menos 7 en presencia de un electrolito fuerte.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que la concentración del electrolito fuerte está dentro del intervalo 5% a 30% en peso.



1 3. Un método, según la reivindicación 1 ó la 2 en el que el electrolito fuerte es cloruro sódico, nitrato sódico, cloruro potásico o cloruro amónico.

5 4. Un método, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que la precipitación se efectúa a una temperatura de 15 a 55°C.

 5. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la precipitación se efectúa a un pH de 7 a 10.

10 6. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el recubrimiento de sílice constituye de 5 a 50% en peso del pigmento recubierto de sílice.

15 7. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que incluyen la etapa adicional de recubrir las partículas de pigmento recubiertas de sílice con una sal de ácido rosínico o con una sal de ácido graso de cadena larga, o con cera.

 8. Un método, según la reivindicación 7, donde la cera es una cera de polietileno.

20 9. Un método, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en las que el pigmento es un pigmento de cromato de plomo.

25 10. Un método, según la reivindicación 1, o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, cuando son independientes de la reivindicación 2, en el que la concentración del electrolito fuerte está dentro del intervalo de 2/2 a 30% en peso.

30

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA LA FORMACION DE UN REVESTIMIENTO DE



1 SILICE AMORFA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de catorce páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 3 de julio de 1974

BERNARDO UNGRIA

P.P.
[Handwritten signature]

10

15

20

25

[Handwritten signature]

30