

445 137

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

ES

AI

FECHA DE PRESENTACION
13 FEB. 1976



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO P 23 50 565.1	(32) FECHA 9 de julio de 1.975	(33) PAIS ALEMANIA
--	-----------------------------------	-----------------------

(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09C	(12) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---	--

(6) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PIGMENTO VERDE DE OXIDO DE CROMO

(71) SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Manfred Mansmann; Wolfgang Rambold

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

Debido a su estabilidad química y térmica representa el verde de óxido de cromo un pigmento muy apreciado. Debido a su tonalidad verde algo mate se han realizado numerosos ensayos para obtener un verde más luminoso. Estos ensayos, sin embargo, no han conducido a los resultados deseados. Además de la tonalidad de color representa la intensidad de color un criterio muy esencial para su utilidad. Para la práctica se desean, por razones económicas, pigmentos con una intensidad de color lo más alta posible.

La obtención del verde de óxido de cromo se efectúa, por regla general, por reducción de un cromato alcalino, preferentemente dicromato sódico, recocido del producto de reducción, lavado, secado y molturado. Como agente reductor es adecuado, por ejemplo, el azufre. Además se han descrito también procedimientos, en los cuales mediante descomposición térmica de compuestos de Cr(VI) especiales, por ejemplo, CrO_3 o $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, se obtiene el verde de óxido de cromo. Todos estos procedimientos tienen en común la tonalidad de color mate del óxido de cromo resultante. En la descomposición térmica del dicromato amónico se obtiene, además, el Cr_2O_3 formado en forma indeseada como un polvo voluminoso de partícula extraordinariamente fina. Debido a su reducido tamaño de partícula este producto no es adecuado como pigmento, ya que presenta una intensidad de color reducida. Ya se han descrito ensayos para compactar el producto de descomposición voluminoso de dicromato amónico. Así, en la patente rusa 107 488 se agrega dicromato sódico para obtener un producto más pesado y evitar problemas de polvo. En la patente US 3 278 261 se logra una compactación mediante la adición de un 0,1 - 5 % en peso de un haluro al-

calino en la descomposición térmica del dicromato amónico. El dicromato amónico mismo es un compuesto que se ha de obtener mediante un costoso procedimiento del cromato sódico o bien dicromato sódico, que se obtiene en el desdoblamiento del mineral de cromo como producto primario. Para ello se hace reaccionar una solución de dicromato sódico en caliente con la cantidad estequiométrica de cloruro amónico o sulfato amónico, el NaCl o bien Na_2SO_4 formado se separa por filtración bajo calor y a continuación se cristaliza por enfriamiento el dicromato amónico. Debido al peligro de una fuerte descomposición del dicromato amónico la manipulación se ha de realizar con extremada precaución.

Por esta razón ya se ha intentado evitar la obtención del dicromato amónico y, en su lugar, someter una mezcla de dicromato sódico y cloruro amónico o bien sulfato amónico a un calentamiento, donde además de Cr_2O_3 se forma la correspondiente sal sódica, que se puede eliminar por lavado.

En la patente US 1 429 912 se mezcla el sulfato amónico con la doble cantidad de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, en caso dado bajo adición de una pequeña cantidad de agua y se hace reaccionar a 400°C . Según el procedimiento de la patente alemana 728 233 se mezclan dicromato sódico y sulfato amónico en proporción 70 : 30 y se calienta durante varias horas a $700 - 800^\circ\text{C}$. Tampoco con este procedimiento se logra obtener pigmentos con un color verde luminoso.

El objeto de la presente invención es la obtención de pigmentos de óxido de cromo con tonalidades de color verde luminosas con intensidad de color simultáneamente alta.

El objeto de la presente invención es un procedi-

miento para la obtención de pigmentos verdes de óxido de cromo por calentamiento de una mezcla estequiométricamente equivalente de dihidrato de dicromato sódico y sales amónicas, caracterizado porque dihidrato de dicromato sódico, con tamaños de partículas inferiores a 2 mm, se mezcla íntimamente en seco con sulfato amónico o bien cloruro amónico con tamaños de partícula inferiores a 0,5 mm, en caso dado bajo adición de hasta un 10 % en peso, referido a la mezcla de dicromato sódico y sal amónica, de modificadores inorgánicos u orgánicos, la mezcla obtenida se calienta en el transcurso de 15 minutos a temperaturas de formación de pigmento de 800 a 1100°C y en este margen de temperatura se recuece, después de lo cual el pigmento formado se separa de las sales.

En el procedimiento de la presente invención se ha de prestar atención a que la mezcla seca de los componentes dihidrato de dicromato sódico y sales amónicas no sea tan intensa, de manera que el dihidrato de dicromato sódico pierda su agua de cristal, ya que entonces se presentan indeseados efectos fuertes de aglutinación y formación de grupos. Grupos mezcladores adecuados son, por ejemplo, los conocidos mezcladores de tambor, los tornillos sinfín mezcladores, tales como tornillos de padel, los mezcladores de rejas, los mezcladores de contracorriente rápidos, los mezcladores oscilantes. Una influencia esencial sobre las propiedades de color resultantes en los pigmentos de óxido de cromo la tienen los tamaños de partícula de las sustancias de partida empleadas. Aquí es necesario que el sulfato amónico o bien cloruro amónico industrial sea molturado como mínimo a granulometrías inferiores a 0,5 mm, preferentemente inferiores a 0,25 mm. El tamaño de partícula del

dihidrato de dicromato sódico no es tan crítico, pero, sin embargo, debiera ser inferior a 2 mm.

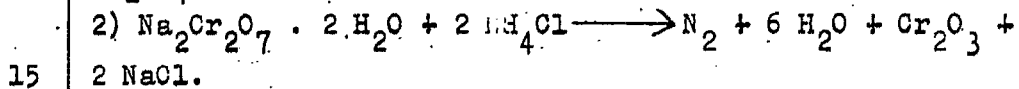
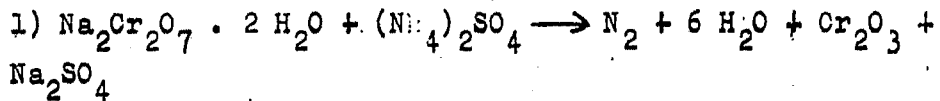
Pigmentos especialmente saturados se obtienen mediante una adición de modificadores orgánicos, que deberán poseer preferentemente un punto de descomposición por encima de unos 150 a 200°C. Estos modificadores orgánicos entran en consideración en cantidades de un 1 a 10 % en peso, preferentemente un 2 a 4 % en peso, referido a la mezcla de dihidrato de dicromato sódico y sales amónicas. Los modificadores orgánicos, de los cuales se separa por destilación la fase orgánica sin descomponer, no son adecuados. Ejemplos de modificadores orgánicos adecuados son fécula, úrea, aceite mineral de viscosidad media, polvos de polietileno, óxido de polietileno, virutas, serrín, colofonio, polvo de paja de arroz, carbón activo, preparados de lignina, melazas (residuos de la remolacha), derivados de celulosa insaturados, resinas de poliéster. Por razones de economía se emplearán preferentemente productos residuales o naturales baratos, tales como serrín, fécula, lignina.

En una forma de realización preferente del procedimiento de la presente invención se ajustará a continuación de la obtención de la mezcla íntima de dihidrato de dicromato sódico y sal amónica en la mezcla un contenido en agua de un 1 a 10 % en peso, referido a la mezcla. En una forma de ejecución especialmente preferente se efectúa el ajuste de estos contenidos en agua mediante la adición de lejía sódica diluída, convenientemente de una lejía del 5 al 15 %. A continuación de la graduación de contenidos de agua determinados en la mezcla seca, se granula la mezcla antes de que sea recocida a pigmentos. Una granulación de ésta tiene

como consecuencia una ulterior mejora de los valores de saturación y de brillantez, así como un aumento de la intensidad de color de los pigmentos de óxido de cromo obtenidos.

5 Bajo la expresión "cantidad estequiométricamente equivalente" se deberá entender que a 1 mol de dihidrato de dicromato sódico se agregan 1 mol de sulfato amónico o bien 2 moles de cloruro amónico, para formar 1 mol de óxido de cromo y 1 mol de sulfato sódico o bien 2 moles de cloruro sódico después de la descomposición.

10 Las reacciones químicas de la descomposición se pueden formular según las siguientes ecuaciones;



20 En las reacciones conforme a estas ecuaciones se pueden tolerar variaciones de, por ejemplo, hasta un 10 % hacia ambos lados. Un defecto en sal amónica repercute en un retroceso del rendimiento de Cr_2O_3 en la formación de pigmento.

25 En el caso de emplear $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como agente reductor, se puede obtener en una forma de realización especial del procedimiento de la presente invención un óxido de cromo(III) especialmente pobre en azufre si el defecto en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se ajusta a aproximadamente un 5 a 15 %, preferentemente a un 7 hasta 11 %.

30 Un exceso en agente reductor, si bien aumenta el rendimiento, reduce, sin embargo, ligeramente los valores de saturación y de brillo de los pigmentos de óxido de cromo resultantes y conduce a una condensación de sales amóni-

cas en las partes de los aparatos dispuestos a continuación.

Para la obtención de óxido de cromo de color intenso se deben de mantener, según la presente invención, condiciones de recocido muy determinadas. Se ha descubierto que un lento calentamiento de la mezcla hasta una temperatura de formación de pigmento conduce a unos pigmentos considerablemente peores que si se efectúa un calentamiento rápido. Un calentamiento lento parece evidente desde el punto de vista técnico, ya que, por ejemplo, al emplear un horno tubular giratorio la mezcla de partida se alimenta por un extremo frío y el material se puede conducir en contracorriente con los gases del hogar a través del horno. Así se garantiza un calentamiento especialmente favorable visto desde el punto de vista del consumo de energías.

Si, por el contrario, la mezcla se introduce directamente en el horno caliente, de manera que en breve tiempo, por ejemplo, en el transcurso de pocos segundos hasta unos 15 minutos se caliente a la temperatura de formación de pigmento, resultarán los buenos pigmentos según la presente invención.

El calentamiento según la presente invención de la mezcla se puede efectuar mediante alimentación directa de la mezcla en la zona caliente del tubo giratorio, mediante alimentación sobre una placa caliente de un horno de platillo o de un horno anular giratorio (publicación alemana 2 320 806), cuya placa se mantiene a la temperatura necesaria. Para cantidades más pequeñas se pueden emplear hornos de mufla con suficiente capacidad térmica, en los que la mezcla de partida se introduce a la temperatura de formación de pigmento. Bajo temperatura de formación de pigmento se

entiende un margen de temperatura entre unos 800°C y unos 1100°C, donde con temperatura de formación de pigmento más baja se precisa un tiempo de residencia más largo, de algunas horas, con temperaturas más altas un tiempo de residencia más breve, de algunos minutos. Se da preferencia a la temperatura de formación de pigmento entre 900 y 1000°C, siendo necesarios tiempos de calentamiento entre unos 10 minutos y una hora.

La elaboración del pigmento después del recocido se efectúa en forma convencional. En esto se demuestra una ulterior ventaja del procedimiento según la presente invención. Los productos recocidos son extraordinariamente fáciles de desmenuzar y en agua se descomponen en brevísimo tiempo, donde las sales sódicas se disuelven rápidamente. Después de la filtración se secan los productos en forma conocida y se molturan en forma convencional. La molturación se puede efectuar, sin embargo, también en suspensiones, por ejemplo, antes de la filtración o antes del secado.

Como modificadores inorgánicos se han acreditado bien los compuestos de boro, tales como, por ejemplo, ácido bórico o borato, por ejemplo, los boratos alcalinos. Al agregar estos modificadores se puede desplazar la tonalidad de color del pigmento de óxido de cromo obtenido desde un verde tirando a amarillo hacia un verde tirando a azul. Estos modificadores inorgánicos se emplean en cantidades de un 1 a 10 % en peso, preferentemente en cantidades de un 2 a 5 % en peso, referido a la mezcla de dihidrato de dicromato sódico y sal amónica.

La invención se describe a continuación con más detalle a base de ejemplos. Como es usual en el enjuiciamien-

to de los pigmentos se emplea una muestra de referencia como standard para enjuiciar las propiedades de los productos de la presente invención. Los resultados se refieren, por lo tanto, a este standard. Como standard se seleccionó verde de óxido de cromo obtenido según el actual estado de la técnica. Su obtención se realiza por reducción de cromato alcalino con azufre, recocido del producto de reducción, lavado, secado y molturación.

La intensidad de color se determinó en la mezcla de Rutil (proporción 1:5) en laca según DIN 53 234. Estos valores están en buena concordancia con la determinación de la intensidad de color standard 1:25 según DIN 53 235. La intensidad de color del standard asciende a 100. Sobre esto están normalizadas las intensidades de color de los productos obtenidos según la presente invención.

Las separaciones de color de los productos en comparación con el standard se determinaron según DIN 6174. Aquí se obtuvieron las siguientes separaciones de color dentro del margen de colores sensibles según Adams-Nickerson:

- 20 ΔE_{AN} : separación de color total en unidades AN
 Δf : > 0 más azul que el standard
 < 0 más amarillo que el standard
 ΔA_S : diferencia de saturación (> 0 = más saturado que el standard)
25 ΔA_L : diferencia de claridad (> 0 = más claro que el standard)
0,5 Δ -unidades corresponden aproximadamente a un umbral de vista.

Las mediciones se efectuaron en un fotómetro de tres filtros Elrepho de la firma Zeiss (sin diafragma de

brillo) y en el fotómetro espectral DMC 25 de la firma Zeiss (con diafragma de brillo).

Ejemplos

5 En los ensayos a continuación se emplearon, en cada caso, 1 mol de dicromato sódico. Los porcentajes de los aditivos se refieren a la cantidad de la mezcla de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y sal amónica. Las mezclas se extienden sobre bandejas de cuarzo planas en una altura de 1 a 2 cm y se ajustan en los hornos de mufla precalentados a la temperatura de recocido (por ejemplo, 950°C).

10 La temperatura se alcanza en el material después de unos 15 minutos, después se mantiene aún durante el tiempo indicado a la temperatura mencionada en los ejemplos y a continuación se extrae la bandeja del horno caliente. Después de enfriar se lava con un total de 5 l de agua y se seca a 120°C . El rendimiento se determina en el primer filtrado mediante titración de la proporción de Cr(VI) aún existente. Los resultados de los ensayos con respecto a las propiedades de color se han resumido en la tabla 1.

20 Ejemplo comparativo A (Patente alemana 728 233)

70 partes en peso de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con una granulometría inferior a 1,5 mm se mezclan con 30 partes en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con una granulometría inferior a 1,0 mm en seco. Condiciones de recocido: 6 horas a 750°C .

25 Ejemplo comparativo B (Patente alemana 728 233)

Como A, pero sólo con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con una granulometría inferior a 0,25 mm.

Ejemplo comparativo C (Patente US 1 429 912)

5 100 partes en peso de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (secado por pulverización, granulometría inferior a 0,05 mm) se mezclan en seco con 50 partes de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y se recuece durante 70 minutos a 400°C .

Ejemplo 1

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (granulometría $< 1,5$ mm) se mezcla en seco con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ finamente molturado (granulometría $< 0,25$ mm). Condiciones de recocido: 1 hora a 950°C .

10 Ejemplo 2

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (granulometría $< 1,0$ mm) se mezcla en un tambor con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ finamente molturado (granulometría $\leq 0,25$ mm) bajo adición de un 2,5 % de serrín de coníferas. Condiciones de recocido 1 hora a 950°C . (Resultados similares los suministra: los preparados de lignina, celulosa metilica, melaza (residuos de remolacha), resinas de poliéster insaturadas pulverizadas, fécula, úrea, aceite mineral de viscosidad media, polvos de polietileno, óxido de polietileno, virutas, serrín, colofonio, polvo de paja de arroz, carbón activo y otros).

Ejemplo 3

Como en el ejemplo 2, sólo que el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ empleado tiene una granulometría inferior a 1 mm.

Ejemplo comparativo D

25 Como en el ejemplo 2, pero la granulometría del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ era inferior a 0,25 mm, la granulometría del $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se encontraba entre 1,5 y 5 mm.

Ejemplo 4

Como en el ejemplo 2, sólo que después de la mezcla en seco se granuló con un 2,5 % en peso de agua.

Ejemplo 5

5 Como en el ejemplo 2, pero después de la mezcla se granuló con un 4 % de una solución al 66 % de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ejemplo 6

10 Como en el ejemplo 2, pero la mezcla se granuló con un 4,5 % de una solución al 40 % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ejemplo 7

Como en el ejemplo 4, condiciones de recocido: 1 hora a 1000°C .

Ejemplo comparativo E

15 Como en el ejemplo 4, condiciones de recocido 1 hora a 1140°C .

Ejemplo 8

20 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con una granulometría inferior a 1,5 mm, se mezcla con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, con una granulometría inferior a 0,25 mm, y se granula con un 2 % de una solución al 10 % de NaOH. Condiciones de recocido 1 hora a 950°C .

Ejemplo 9

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con una granulometría inferior a 1,5 mm, se mezcla con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, granulometría inferior a

0,25 mm y con un 5 % de borax. Condiciones de recocido 1 hora a 950°C.

Ejemplo 10

5 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, granulometría inferior a 1,5 mm, se mezcla en proporción estequiométrica con NH_4Cl (<0,25). Condiciones de recocido 1 hora a 950°C.

Ejemplo 11

10 Como en el ejemplo 10, sólo que bajo adición de un 2,5 % de serrín de coníferas y granulación de la mezcla con un 2,5 % de agua.

Ejemplo comparativo F

Como en el ejemplo 1, sólo que el calentamiento de 20°C hasta 950°C se efectúa durante un período de 80 minutos, después durante una hora a 950°C.

15 Ejemplo comperativo G

Como en el ejemplo 10, sólo que el calentamiento de 20°C a 950°C se efectúa durante un período de 80 minutos, después durante una hora a 950°C.

Ejem- plo Nº.	Rendimien- to	Intensi- dad de color	Distancias de color en la tonalidad pura				
			ΔE_{AN}	$\Delta \rho$	ΔA_S	ΔA_L	
5	A	96,5	102	5,9	+0,9	-5,7	-1,7
	B	96,6	103	2,9	2,5	-2,2	1,5
	C	mala filtración, negro no homogéneo					
10	1	97,3	106	4,2	1,9	1,9	3,6
	2	97,6	108	3,1	-0,1	2,3	2,0
	3	97,3	95	0,7	0,2	0,5	0,5
	D	95,7	87	2,8	0,2	2,0	2,0
	4	98,9	118	4,1	-0,5	3,2	2,6
	5	98,4	110	4,4	-1,0	3,2	3,0
15	6	99,4	112	3,9	-0,3	3,0	2,4
	7	98,2	105	3,0	-0,9	2,7	1,4
	E	96,4	85	2,0	-0,9	-1,1	-1,6
	8	98,5	110	3,8	-0,1	2,4	3,0
20	9	97,9	105	5,2	2,3	2,7	4,2
	10	94,7	103	3,3	2,0	1,7	2,7
	11	95,9	108	5,6	-0,6	3,5	4,4
	F	98,7	80	3,5	0,8	1,4	3,1
	G	94,0	64	3,0	-0,9	1,6	2,6

NOTA .-

25 Describa suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de un pigmento verde de óxido de cromo por calentamiento de una mezcla estequiométricamente equivalente de dihidrato de dicromato
10 sódico y sales amónicas, caracterizado porque dihidrato de dicromato sódico con una granulometría inferior a 2 mm se mezcla íntimamente en seco con sulfato amónico o bien cloruro amónico con granulometrías inferiores a 0,5 mm, en caso
15 dado bajo adición de hasta un 10 % en peso, referido a la mezcla de dihidrato de dicromato sódico y sal amónica, de modificadores inorgánicos u orgánicos, la mezcla obtenida se calienta en el transcurso de 15 minutos a temperaturas de formación de pigmento de 800 a 1100°C y se recuece a esta temperatura, después de lo cual el pigmento formado se separa de las sales.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los modificadores orgánicos se emplean en cantidades de hasta un 10 % en peso, preferentemente un 2 a 4 % en peso, referido a la mezcla de dihidrato de dicromato sódico y sal amónica.

25 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque como modificadores orgánicos se emplean derivados de lignina, derivados de celulosa, melaza, fécula, úrea, aceite mineral de viscosidad media, polvo de polietileno, óxido polietilénico, virutas, serrín, colofonio, polvo de paja de arroz, resinas de poliéster insaturadas y/o carbón activo.

30 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los modificadores inorgánicos se emplean en cantidades de hasta un 10 % en peso, preferentemente de un 2 a 5 % en peso, referido a la mezcla de

dihidrato de dicromato sódico y sal amónica.

5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a continuación de la preparación de la mezcla seca de dicromato sódico y sal amónica en la mezcla se ajustan contenidos de agua de un 1 a 10 % en peso, preferentemente a través de la adición de lejía sódica diluída.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque a la mezcla seca se le agregan un 1 a 10 % en peso de una lejía sódica al 5 - 15 %.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a la mezcla se le agregan compuestos de boro.

15 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla se introduce directamente en la zona caliente de un horno tubular giratorio, de platillo o de anillo giratorio.

20 9.- Procedimiento para la obtención de un pigmento verde de óxido de cromo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 FEB. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEDO Y MOJET
P. P. Firmados L. García Fernández