

-2 MAR. 1978

ES

N.º MERE  
458448

A1



ESPAÑA

**CONCEDIDA**

FECHA DE PRESENTACION

4.5.77

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA SOLIDEZ A LA INTEMPERIE DE LOS PIGMENTOS A BASE DE SALES DE PLOMO",		
71 SOLICITANTE (ES) COLORES HISPANIA, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Barcelona - General Manso, 149 -		
72 INVENTOR (ES) D. Carlos Martorell Solé y D. Juan Aubareda Vallveny, quienes han cedido sus derechos de conformidad art. 59.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. Teresa Fina Sanglas -		

La presente Patente de Invención, se refiere a un procedimiento para mejorar la solidez a la intemperie de los pigmentos a base de sales de plomo, que en lo que tiene de esencial se describe en ésta memoria y todas cuyas posibles aplicaciones se refieren a los pigmentos derivados del Plomo como son los que comercialmente se conocen con el nombre de Cromatos de Pb (amarillo medio), Sulfocromatos de Plomo (amarillos limón y primrose), los Molibdo-Sulfo-cromatos de Pb en sus tres tipos denominados Amaranjado, Escarlata y Rojo de Molibdeno, Verdes de Cromo, Verdes de Ftalocromo, etc.

Fundamentalmente el procedimiento objeto de la presente invención, se caracteriza por la utilización de sales solubles de Antimonio, en dos estados de valencia  $Sb^{3+}$  y  $Sb^{5+}$  como estabilizantes, que por posterior neutralización formarán hidróxidos que engloban las partículas de pigmento, en un orden de adición de dichos estabilizantes muy concreto y definido, por la utilización de sales solubles de Zirconio, cuyo efecto complementario con las de Antimonio es muy notable, frente a la solidez a la intemperie de los pigmentos tratados con ellas, y por disponer una neutralización parcial intermedia, entre la adición de las distintas soluciones de sales estabilizantes que se van añadiendo, de manera que se empieza a recubrir parte de las partículas de pigmento evitando que la acidez necesaria en estas soluciones destruya las partículas pigmentarias, antes de llegar a encapsularlas.

El mejor orden de adición de sales estabilizadoras, para optimizar la resistencia a la intemperie, con-

siste en una primera adición de  $\text{SiO}_2$  (en forma de  $\text{SiO}_3\text{Na}_2$  al 30.28%), seguida de la adición de sales solubles de  $\text{Sb}^{5+}$  formada principalmente a base de una mezcla equilibrada de cloruros, fluoruros y ácido tartárico, para mantener éste ión en solución, antes de la neutralización, sales solubles de  $\text{Sb}^{3+}$  a base una mezcla similar a la anterior, y finalmente sales solubles de  $\text{Zr}^{4+}$  (por ejemplo, sulfatos, nitratos, oxiclорuros, hexafluoruros complejos, sales de ácidos, orgánicos, etc.), con adición de ácido correspondiente al anión de la sal, para mantener el  $\text{Zr}^{4+}$  en solución, antes de la neutralización final.

La neutralización parcial intermedia, se efectuará preferentemente tras la adición de las sales estabilizadoras, formadas a base de sales solubles de  $\text{Sb}^{5+}$  y antes de la adición de sales solubles  $\text{Sb}^{3+}$ .

Para mejor comprensión de cuanto antecede, en lo que sigue y a modo de ejemplo, ilustrativo no limitativo, se describen dos ejemplos a modo de formas prácticas concretas de ejecución.

#### Ejemplo N<sup>o</sup> 1

Es un pigmento del tipo Molibdo-sulfo-cromato de Plomo, después de su precipitación y desarrollo, se elimina al máximo las sales solubles existentes por decantación, reponiendo con agua pura el volumen eliminado.

En ésta papilla acuosa fuertemente agitada se añade: 1<sup>o</sup>) 0,5 - 6% de  $\text{SiO}_2$  (en forma de solución de Silicato Sódico al 28%, diluido 1:1).  
2<sup>o</sup>) 0,5 - 4% de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (en forma soluble, logrado por una mezcla equilibrada de cloruros, fluoruros y ácido Tartárico)

Después de una buena homogeneización, se añade solución de hidróxido sódico de 50 gr/.l. hasta un pH 3,5 - 4.

60. A continuación se añade:
- 3º) 1 - 5%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (en forma soluble, logrado por una mezcla de sales parecida a la anterior),
- 4º) 1 - 5%  $\text{ZrO}_2$  (en forma de sales solubles acidificadas, tales como Sulfato, Oxidocloruro, etc.)
65. Después de una vigorosa agitación se neutraliza a pH = 7 con solución de hidróxido sódico de 50 gr/l.

#### Ejemplo N° 2

70. En un pigmento precipitado y desarrollado de una forma convencional, del tipo Amarillo limón, después de decantadas y repuestas las aguas madres, se estabiliza en el mismo orden con las mismas cantidades, y con la semineutralización que el ejemplo n° 1.

75. Para cada ejemplo efectuamos tres estabilizaciones distintas, una normal sin  $\text{Sb}^{3+}$ , ni  $\text{Sb}^{5+}$ , ni  $\text{Zr}^{4+}$ , otra como la patente española 444.837 con  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ , y una tercera tal como preconiza ésta patente.

80. Con cada pigmento obtenido, una vez lavados, secados y molidos, formulamos una pintura alquídica de secado al aire, con una concentración pigmentaria en volumen de 20%, así conseguimos que el ataque a la intemperie se acelere al máximo.

Los resultados obtenidos están resumidos en la siguiente tabla.

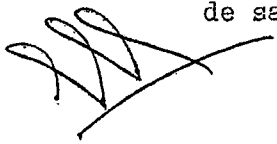
85.	Dias de exposición A E a la intemperie	
	Molibdo-sulfo-cromato de Plomo estabilizado sin $Sb^{3+}$ , $Sb^{5+}$ , $Zr^{4+}$	125      19,-
90.	Molibdo-sulfo-cromato de Plomo estabilizado según la patente es- pañola 444.837 (con $Sb^{3+}$ y $Sb^{5+}$ )	125      7,2
	Molibdo-sulfo-cromato de Plomo, estabilizado tal como preconiza és-	
95.	ta patente	125      5,1
	Amarillo Limón estabilizado norma mal sin $Sb^{3+}$ , $Sb^{5+}$ ni $Zr^{4+}$	187      16,-
	Amarillo limón estabilizado se- gún la patente española 444,837	
100.	(con $Sb^{3+}$ y $Sb^{5+}$ ,	187      9,1
	Amarillo limón estabilizado tal como preconiza ésta patente	187      5,9

No alterarán la esencialidad de la presen-  
105. te Patente de Invención, todas aquellas modificaciones  
de carácter secundario que no cambien sustancialmente  
el procedimiento descrito, que se resume en las siguien-  
tes:

REIVINDICACIONES:

110. 1ª - Procedimiento para mejorar la solidez a la intemperie de los pigmentos a base de sales de plomo que esencialmente se caracteriza por la utilización de sales solubles de Antimonio, en dos estados de valencia  $Sb^{3+}$  y  $Sb^{5+}$  como estabilizantes, que por posterior
115. neutralización formarán hidróxidos que engloban las partículas de pigmento, en un orden de adición de dichos estabilizantes muy concreto y definido, por la utilización de sales solubles de Zirconio, cuyo efecto complementario con las de Antimonio es muy notable, frente a la solidez a la intemperie de los pigmentos tratados con ellas, y por disponer una neutralización parcial intermedia, entre la adición de las distintas soluciones de sales estabilizantes que se van añadiendo, de manera que se empieza por recubrir
120. parte de las partículas de pigmento evitando que la acidez necesaria en éstas soluciones destruya las partículas pigmentarias, antes de llegar a encapsularlas.
- 125.

## 2ª - Procedimiento para mejorar la solidez

130. a la intemperie de los pigmentos a base de sales de plomo, según la reivindicación anterior caracterizado porque el mejor orden de adición de sales estabilizadoras, para optimizar la resistencia a la intemperie, consiste en una primera adición de  $SiO_2$
135. (en forma de  $SiO_3Na_2$  al 28%), seguida de la adición de sales solubles de  $Sb^{5+}$  formada principalmente a
- 

base de una mezcla equilibrada de cloruros, fluoruros, y ácido tartárico, para mantener éste ión en solución, antes de la neutralización, sales solubles de  $Sb^{3+}$  base de  
 140. una mezcla similar a la anterior, y finalmente sales solubles de  $Zr^{4+}$  (por ejemplo sulfatos, nitratos, oxiclорuros, exafluoruros complejos, sales de ácidos orgánicos, etc.), con adición de ácido correspondiente al anión de la sal, para mantener en  $Zr^{4+}$  en solución, antes de la neu-  
 145. tralización final.

3ª - Procedimiento para mejorar la solidez a la intemperie de los pigmentos a base de sales de plomo, según las reivindicaciones anteriores, y que se caracteriza esencialmente porque la neutralización parcial in-  
 150. termedia, se efectuará preferentemente tras la adición de las sales estabilizadoras, formadas a base de sales solubles de  $Sb^{5+}$  y antes de la adición de sales solubles  $Sb^{3+}$ .

4ª - "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA SOLIDEZ  
 155. A LA INTEMPERIE DE LOS PIGMENTOS A BASE DE SALES DE PLOMO",

Todo tal y como queda descrito y reivindicado.

Consta la presente memoria de seis hojas es-  
 160. critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 de mayo de 1.977.-

