



ESPAÑA

(19) ES (21) (22)	(11) NUMERO <b>48 1536</b>	(10) A1
	(22) FECHA DE PRESENTACION 13 JUN. 1979	

PATENTE DE INVENCION

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

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 26788/78			(32) FECHA 13 de junio de 1.978			(33) PAIS Inglaterra.		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD			(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL e09e 1/34			(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION  PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PIGMENTO DE CROMO TRATADO.								
(71) SOLICITANTE (S)  IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE  Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.								
(72) INVENTOR (ES)  Philip WILSON.								
(73) TITULAR (ES)								
(74) REPRESENTANTE  D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.								

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de un pigmento de cromo tratado.

Según esta invención se proporciona un procedimiento para preparar un pigmento de cromo tratado, que comprende precipitar antimonio, en forma de su óxido, sobre la superficie del pigmento en presencia de iones metafosfato.

Por pigmentos de cromo se quieren dar a entender, por ejemplo, amarillos primrosa, que comprenden cristales mezclados rómbicos de sulfato y cromato de plomo, amarillos limón que comprenden cristales mezclados monoclinicos de sulfato y cromato de plomo, amarillos medios que comprenden cristales monoclinicos de cromato de plomo y escaletas que comprenden cristales mezclados pseudotetraedrales de sulfato, molibdato y cromato de plomo.

El antimonio se encuentra preferiblemente en estado trivalente y se cree que se precipita en forma del óxido trivalente  $Sb_2O_3$  el cual puede estar en forma hidratada. Se puede precipitar a partir de una solución que contiene agentes complejantes tales como iones fluoruro o ácidos hidroxialifáticos, por ejemplo, ácido cítrico. El antimonio soluble de utilidad en el procedimiento puede proporcionarse convenientemente en forma de un cloruro o fluoruro.

Los iones metafosfato pueden proporcionarse por cualquier sal metafosfato o ácido metafosfórico soluble, siendo un material adecuado el hexametafosfato sódico vendido con el nombre registrado "Calgon PT".

La proporción de antimonio, como  $Sb_2O_3$ , sobre el pigmento tratado es con preferencia de 0,5 a 5% en peso, basado en el peso total de pigmento.

Antes de revestir el pigmento con el antimonio, se

puede someter a uno o mas pretratamientos standard tal como la aplicación de un revestimiento de sílice y/o titania.

El procedimiento de esta invención , cuando se combina particularmente con otros pretratamientos standard, produce un pigmento de cromo que tiene una resistencia mejorada al ataque por dióxido de azufre, cuando se compara con la precipitación de antimonio sin la presencia de iones metafosfato.

La resistencia al ataque por dióxido de azufre puede realizarse aún más por precipitación de un metafosfato metálico insoluble sobre el pigmento al mismo o inmediatamente después del tratamiento antes mencionado con antimonio en presencia de iones metafosfato. Como ejemplo de metales adecuados, pueden mencionarse aluminio y calcio y más especialmente bario, cinc y cerio (III).

La cantidad de metafosfato metálico precipitado sobre el pigmento es también con preferencia de 0,5 a 5% en peso, basado en el peso total del pigmento. Aunque pueden usarse cantidades mayores o menores, los efectos conseguidos no son en general commensurados con el ahorro o coste extra implicado.

La cantidad de iones metafosfato deberá ser al menos suficiente para absorber todos los iones metálicos con los cuales han de ser precipitados, pero convenientemente puede extenderse hacia el equivalente estequiométrico de la suma del antimonio y otros iones metálicos presentes antes de la precipitación. Una gama adecuada es la de 0,5 a 10% y más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso basado en el peso total del pigmento.

El pigmento revestido con metafosfato metálico de esta manera, tiene frecuentemente un contenido en plomo soluble notablemente inferior, tal y como se mide por "The Specification

for lead chromes and zinc chromes for paints", BS 282: 1963, el llamado ensayo "Home". En el caso de cromos limón, primrosa y escarlata, la reducción en el contenido en plomo soluble puede realizarse aun más por un tratamiento adicional del pigmento antes de aplicar cualquier revestimiento. Este pretratamiento comprende la adición a la lechada del pigmento, inmediatamente después de la recipitación de pigmento y proceso de envejecimiento y antes de que reciba cualquier revestimiento, de una sal cromato soluble en agua hasta que la concentración de plomo en la lechada se encuentra en o por debajo de 0.001M. En ciertos casos, este pretratamiento combinado con el proceso de la invención permitirá la preparación de un pigmento de cromo que pasa el ensayo "Home Office", mientras que de otro modo fallaría en este ensayo.

De acuerdo con otra característica de la invención se proporciona un pigmento de cromo tratado que lleva un revestimiento superficial de óxido de antimonio precipitado a partir de una lechada que contiene iones metafosfato. El pigmento de cromo tratado puede durar otros revestimientos superficiales tales como los aquí descritos o como aquellos que ya son conocidos para los expertos en la materia.

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso salvo que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

Se prepara un pigmento de cromo amarillo limón:

A una solución de 362,2 partes de  $Pb(NO_3)_2$  en 4.800 partes de agua a un pH de 4 y 20°C, se añade una solución de 118,5 partes de  $Na_2Cr_2O_7$ , 75,4 partes de hidróxido sódico (licor al 35%), 30,5 partes de  $Na_2SO_4$  y 8,8 partes de NaCl en

1.200 partes de agua a 20°C. El pH de la lechada de pigmento así formada es de 5,70. La temperatura se eleva entonces a 55°C en 30 minutos tras lo cual se añade una solución de cromato sódico hasta que el plomo soluble es inferior a 0,001M tal y como se mide por precipitación con yoduro potásico.

5

Se aplica entonces un revestimiento de titanio por adición de una solución de  $Ti(SO_4)_2$  en ácido sulfúrico concentrado hasta que el pH es de 2,6. La lechada se deja entonces sedimentar y el licor decantado se reemplaza con un volumen equivalente de agua. La temperatura se eleva luego a 65°C y se añaden 42,4 partes de  $Na_2SiO_3$ . El pH se reduce entonces lentamente por adición de 42,4 partes de  $(NH_4)_2SO_4$  en 15 minutos, seguido por 28 partes de  $SbCl_3$  y 8 partes de ácido cítrico en 50 partes de agua caliente. Esto reduce el pH a 1,6 aproximadamente. En esta etapa, se añaden 36 partes de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  seguido por la adición lenta, en 45 minutos, de una solución de 24 partes de hexametáfosfato sódico y 14 partes de carbonato sódico en 500 partes de agua caliente. El pH al final del proceso es de 4,4.

10

15

20

El pigmento se aísla entonces de forma convencional y el contenido en plomo soluble, determinado por el ensayo "Home Office" resulta ser de 5,8%.

#### EJEMPLO 2

Se prepara un pigmento de cromo limón revestido con titania de acuerdo con el procedimiento usado en el ejemplo 1, excepto que se emplean 79 partes de licor de NaOH en lugar de 75,4 partes del licor de NaOH usado en el ejemplo 1.

25

Después de lavar por decantación, como en el ejemplo 1, se añaden a la lechada 42,4 partes de  $Na_2SiO_3$  y el pH se reduce por adición de 42,4 partes de  $NH_4Cl$  seguido por una so-

30

lución de 28 partes de  $\text{SbCl}_3$  y 8 partes de ácido cítrico en 50 partes de agua caliente. Esto reduce el pH a 1,3. Se añaden luego 32 partes de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  seguido por una solución de 24 partes de hexametáfosfato sódico y 12 partes de carbonato sódico en 500 partes de agua caliente, en un periodo de 45 minutos. El pH de la lechada es de 5,30. El pigmento se aísla del modo usual y el contenido en plomo soluble, determinado por el ensayo "Home Office", es de 3,7%.

### EJEMPLO 3

Se prepara como sigue un pigmento de cromo amarillo medio:

A una solución de 48,7 partes de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y 27 partes de licor de NaOH en 1.200 partes de agua a 20°C y pH 8, se añade una solución de 109,8 partes de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en 440 partes de agua a 20°C y pH 3,9 hasta que el pH alcance 6,6. La temperatura se eleva entonces a 55°C en 30 minutos y el pH se eleva a 8,5 aproximadamente por una parte de licor de NaOH. Se añade entonces  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  hasta que se mide un exceso de plomo muy ligero empleando sulfuro sódico al 10% como indicador.

El pigmento se reviste con titania por adición de 1,6 partes de  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  en ácido sulfúrico concentrado, reduciendo el pH a 2,5 aproximadamente y lavado por decantación como en el ejemplo 1.

Se aplica un revestimiento de sílice por adición de 12 partes de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  seguido por la lenta adición, en 10 minutos, de 12 partes de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en 120 partes de agua. El pH en esta etapa es 7,5. El pH se reduce entonces a 1,6 por adición de 12 partes de  $\text{SbCl}_3$  y 3 partes de ácido cítrico en 40 partes de agua caliente, seguido por 5 partes de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sólido. El revestimiento de antimonio se efectúa por la lenta adición, en

30 minutos, de 3,8 partes de hexametáfosfato sódico y 3,8 partes de carbonato sódico en 150 partes de agua caliente, para elevar el pH a 4,2.

5 El pigmento se aísla de forma convencional. El contenido en plomo soluble del pigmento aislado resulta ser de 0,6% según el ensayo "Home Office".

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- REIVINDICACIONES -

5 1.- Procedimiento para preparar un pigmento de cromo tratado, caracterizado porque comprende precipitar antimonio sobre la superficie del pigmento en presencia de una solución de iones metafosfato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de iones metafosfato en la solución es de 0,5 a 10% en peso, basado en el peso total del pigmento.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el antimonio se precipita en forma del óxido trivalente.

15 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el antimonio se precipita a partir de una solución que contiene un agente complejante.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agente complejante se elige entre iones fluoruro y ácidos hidroxialifáticos.

20 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de antimonio sobre el pigmento tratado es de 0,5 a 5% en peso, como  $Sb_2O_3$ , basado en el peso total del pigmento.

25 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre el pigmento se deposita, simultanea o ulteriormente, un metafosfato metálico insoluble.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el metal se elige entre bario, cinc y cerio (III).

30 9.- Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque la cantidad de metafosfato metálico precipi-

tado sobre el pigmento es de 0,5 a 5% en peso, basado en el peso total del pigmento.

10.- Procedimiento para preparar un pigmento de cromo tratado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

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

Madrid, 13 JUN 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBO Y PAMBO  
p. p. Firmador Alejandro Calle López