



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И САНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 753872

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 15.08.77 (21) 2532575/23-26

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.08.80. Бюллетень № 29

Дата опубликования описания 10.08.80

(51) М. Кл.³

С 09 С 1/20

(53) УДК 667.622.
.115.1
(088.8)

(72) Автор
изобретения

Г. М. Демьянин

(71) Заявитель

Новотроицкий завод хромовых соединений

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОСТОЙКИХ СВИНЦОВЫХ
И СВИНЦОВО-МОЛИБДАТНЫХ КРОНОВ

Изобретение относится к производству пигментов, в частности к способам получения светостойких кронов, и может быть использовано в лакокрасочной и химической промышленности.

Известные способы получения свинцовых и свинцово-молибдатных кронов преимущественно основаны на осаждении их из солей свинца. Красный и оранжевый свинцовий крон получают в этом случае осаждением щелочью преимущественно из ацетата или нитрата свинца щелочью, а свинцово-молибдатный крон - осаждением нитрата свинца смесью осадителей, включающей хромат, молибдат и сульфат щелочного металла [1].

Известен способ получения светостойких свинцовых или свинцово-молибдатных кронов путем приготовления водной супензии последних репульпацией готового продукта или осаждением с последующей отмычкой до полного удаления водорастворимых солей и обработкой крона в водной

супензии при перемешивании неорганическим модификатором, например растворимым стеклом до pH 9-10, и соединением, содержащим ионы сурьмы или фтора, до pH 4-5, отделением затем из супензии твердого продукта и его сушки [2].

Недостаток данного способа состоит в необходимости использования токсичных и дорогостоящих соединений сурьмы или фтора, повышающие ядовитость готового продукта и создающие вредные условия труда.

Кроме того, необходимость тщательной отмычки пигмента от водорастворимых солей усложняет способ и повышает расход воды на промывку.

Целью изобретения является снижение токсичности и упрощение процесса получения светостойких свинцовых и свинцово-молибдатных кронов.

Поставленная цель достигается путем обработки крона в водной супензии при перемешивании неорганическим модифика-

тором, представляющим собой соединение трехвалентного крона, являющимся продуктом восстановления соединения шестивалентного хрома металлическим свинцом в кислой среде, взятым в количестве 0,01-5% от веса целевого продукта при pH 4,5-10 с последующим отделением из суспензии твердого продукта и его сушкой.

Отличие данного способа состоит в том, что в качестве неорганического модификатора используют соединение трехвалентного хрома и обработку проводят при pH 4,5-10.

При этом указанное соединение хрома берут в количестве 0,01-5% от веса целевого продукта.

В качестве соединения трехвалентного хрома применяют продукт восстановления соединений шестивалентного хрома металлическим свинцом в кислой среде.

Предлагаемый способ снижает ядовитость продукта и вредность условий труда при его производстве ввиду того, что используемый при этом трехвалентный хром нетоксичен в отличие от применяемых для этих целей соединений сурьмы по известному способу.

Соединения трехвалентного хрома могут быть введены в суспензию обрабатываемого пигmenta в виде растворов различных солей без ограничения значений pH среды обрабатываемого крона, в том числе в сильноокислую, с последующим доведением pH до указанных выше пределов щелочными реагентами или без применения щелочных реагентов, в случаях соответствия значений pH этим пределам после введения растворов трехвалентного хрома. Это в значительной степени упрощает процесс. Преимуществом предлагаемого способа перед известным является и то, что при его осуществлении не требуется в качестве обязательного условия тщательная отмыка пигmenta от водорастворимых солей. Напротив, присутствие соединений шестивалентного хрома при проведении модификации в значительной степени упрощает процесс, что продемонстрировано в описанных ниже примерах.

Это позволяет вести обработку пигmenta в его маточных растворах непосредственно в процессе синтеза на стадии дозревания или после синтеза, что предопределяет сокращение количества фильтраций, количество потребляемой свежей воды и объема сточных вод.

К тому же, сточные воды по некоторым вариантам осуществления способа не только не загрязняются дополнительно, но и очищаются от ионов шестивалентного хрома, наличие которого в маточных растворах предусматривается большинством способов получения кронов.

Указанный эффект достигается в связи с тем, что, с одной стороны, шестивалентный хром при соответствующих условиях осаждается в составе модифицирующей добавки, с другой стороны, он может быть использован в качестве исходного соединения для получения трехвалентной его формы путем восстановления известными восстановителями также с осаждением в продукт.

В качестве восстановителей шестивалентного хрома могут быть использованы некоторые органические соединения, такие как этиловый спирт, формальдегид и другие, перекись водорода в кислой среде, металлический цинк, свинец, в том числе свинец, содержащийся в качестве нежелательной примеси в применяемом в качестве сырья при синтезе кронов свинцовом глете.

При этом может быть достигнут побочный эффект повышения качества получаемого продукта по содержанию металлического свинца, а отсюда и повышение продукта за счет окисления металлического свинца шестивалентным хромом. Окисленный двухвалентный свинец переходит в продукт в виде основного вещества, а восстановленный до трехвалентного состояния хром используется в качестве модифицирующей добавки.

В качестве исходных соединений, применяемых в процессе модификации крон, могут быть использованы не только товарные продукты трехвалентного хрома, такие как нитрат, сульфат, хлорид, фторид хрома и другие, но также различные отходы производств, содержащие хром, например кислые сульфаты хрома, являющиеся отходом производства хромового ангидрида.

Возможность выбора аниона соединений трехвалентного хрома, применяемого при осуществлении способа, также является немаловажным преимуществом перед известным, так как это позволяет в каждом конкретном случае выбирать в качестве исходного такие соединения хрома, которые содержат уже присутствующие в растворах после стадии синтеза анионы,

что позволяет сохранить компонентный состав сточных вод.

Предлагаемый способ предусматривает возможность минимального изменения химического состава продукта, так как целевой модифицирующий компонент - трехвалентный хром вводится в пигмент в количествах, не превышающих 1% от веса готового продукта.

Пример 1. В стеклянном стакане, оборудованном мешалкой, готовят водную суспензию из 50 г (в пересчете на сухое вещество) желтого свинцового крона, не имеющего в своем составе водорастворимых соединений шестивалентного хрома, и 250 мл воды, нагревают суспензию до 70°C и вводят в нее при перемешивании 35 мл раствора хлорного хрома с концентрацией хрома 7,5 г/л (в пересчете на Cr₂O₃), pH суспензии при этом принимает значение 2,5. Затем также при перемешивании доводят значение pH суспензии едкой щелочью до 7, отфильтровывают образовавшийся осадок и сушат при 110°C. В результате получают желтый свинцовый крон, имеющий показатель светостойкости 2,8% за 8 час облучения под кварцевой лампой ПРК-2. Показатель светостойкости крона по сравнению с исходным продуктом улучшается на 7,0%.

Пример 2. Получение светостойкого крона осуществляют по примеру 1, но при использовании в качестве исходного соединения трехвалентного хрома раствора нитрата хрома в количестве 30 мл с концентрацией хрома 10 г/л (в пересчете на Cr₂O₃). Светостойкость получаемого при этом продукта 2,7%.

Пример 3. Из 50 г желтого свинцового крона и 200 мл воды готовят суспензию, вводят в нее 30 мл раствора нитрата хрома с концентрацией 10 г/л (в пересчете на Cr₂O₃) и при перемешивании и температуре суспензии 60°C доводят pH ее до 5 щелочным раствором монохромата натрия. Отделяют от маточного раствора образовавшийся осадок, отмывают его от избытка хрома и сушат при 110°C. В результате получают продукт с показателем светостойкости 0,1% за 8 час облучения под кварцевой лампой и 0,8% за 32 час облучения. Продукт обладает темно-желтым оттенком. Для получения светло-желтого оттенка суспензию

после отделения маточного раствора размельчают в 150 мл воды, вводят в нее 0,5 г нитрата свинца в виде раствора и 0,8 г сульфата натрия. Показатель светостойкости крона по сравнению с исходным продуктом улучшается примерно на 9,7-10,4%.

Пример 4. 10 г пасты желтого свинцового крона с влажностью 30%

репульпируют в 50 мл водной вытяжки кислых сульфатов хрома - отхода производства хромового ангидрида, содержащей 1,0 г/л соединений трехвалентного хрома в пересчете на Cr₂O₃. Суспензию нагревают до 80°C и нейтрализуют до pH 7 раствором жидкого стекла, затем фильтруют и сушат при 120°C, получая крон со светостойкостью 1,2% за 8 час облучения под лампой ПРК-2. Исходный крон после сушки имеет светостойкость 9,1%.

Формула изобретения

1. Способ получения светостойких свинцовых или свинцово-молибдатных кронов, включающий обработку крона в водной суспензии при перемешивании неорганическим модификатором, последующее отделение из суспензии твердого продукта и сушку, отличающийся тем, что, с целью снижения токсичности и упрощения процесса, в качестве неорганического модификатора используют соединение трехвалентного хрома, и обработку проводят при pH 4,5-10.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанное соединение хрома берут в количестве 0,01-5% от веса целевого продукта.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве соединения трехвалентного хрома применяют продукт восстановления соединений шестивалентного хрома металлическим свинцом в кислой среде.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Беленький Е. Ф. и Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л., "Химия", 1974, с. 267-285.

2. Патент ФРГ № 1224858, кл. 22 + 1/20, 15.09.66 (прототип).