

246989

P - 17.876.

Case T-575

- 9 MAR. 1959



R. 1959

246989

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TITANGESELLSCHAFT m.b.H., entidad alemana, establecida en Leverkusen 1, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN PIGMENTO DE RUTILO".

5      La fotoactividad del rutilo menoscaba el empleo de pigmentos de rutilo en numerosos campos de aplicación, siendo incluso a veces muy dudosa su utilización. Así p.e. las materias sintéticas, tales como resinas de melamina o los papeles laminares, a las que se han incorporado pigmentos de rutilo, muestran un fuerte agrisamiento al ser expuestas a la luz.

10      Por ello se ha venido ya intentando hace mucho tiempo, el disminuir la fotoactividad del pigmento de rutilo mediante un tratamiento ulterior del mismo. El pigmento molido se amasa



246989

en agua agregándole un agente dispersante, se somete, dado el caso, a una molturación en húmedo y/o a un tamizado, y después se mezcla con silicato acuoso soluble y/o una sal de aluminio acuoso soluble u otras sales de metales y álcali, se filtra, se lava, se seca y se muele. Un pigmento de rutilo tratado así posteriormente, si bien tiene una resistencia mejorada a la desintegración sigue, no obstante, sin satisfacer al ser incorporado a materias sintéticas.

El objeto del presente invento es un procedimiento para la obtención de un pigmento de rutilo con una estabilidad fotoquímica mejorada. Se ha descubierto ahora, que se consigue tal fin, si un pigmento de rutilo, obtenido de cualquier modo, se amasa en agua y se mezcla con silicato acuoso soluble, sal de aluminio y sal de cerio, agregándose a continuación a esta mezcla álcali hasta que la reacción sea al menos neutra, después de lo cual se filtra, se lava, se seca y se muele el pigmento así tratado.

Es ya conocido, el tratar un pigmento de anatasa calcinado, con una sal de cerio, y volverlo a calcinar, para con ello reducir la desintegración del pigmento. Asimismo ha sido propuesto ya, el tratar pigmentos de  $TiO_2$  calcinados y molidos con silicatos blancos de los elementos de los grupos segundo a cuarto del sistema periódico, sin que con ello, empero, mejorase sustancialmente la estabilidad fotoquímica de los productos. Ante la natural sorpresa se ha comprobado, que únicamente el empleo de una combinación de los tres componentes silicato acuoso soluble, sal de aluminio acuoso soluble y sal de cerio acuoso soluble, provoca un aumento importante de la estabilidad fotoquímica. El empleo de una sal de cerio por sí sola o en combinación con silicato o una sal de aluminio, no proporciona mejora alguna, o bien tan sólo una mejora muy pequeña.



# 246989

Los siguientes resultados de ensayos servirán para ilustrar éstos:

5	Tratamiento ulterior	Prueba del ácido amigdalico (Semana de Florida)	
		1	2
	sin tratar		~ 5
10	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		~ 36
	CeO <sub>2</sub>	17	17
	SiO <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub>	28	34,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub>	27,5	31,5
	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub>	ninguna reacción	

25

20

25

30

Para la determinación de la reactividad fotoquímica se recurrió a la llamada prueba del ácido amigdalico, tal como ha sido descrita en el trabajo de A.E. Jacobsen (Industrial Engineering Chemistry, tomo 42 (1949), pág. 523 y siguientes). Los ensayos se verificaron dos veces en días distintos (véase 1 y 2). No se observó diferencia al utilizar sal de cerio trivalente o sal de cerio cuatrivalente. La adición de cerio ascendió en cada caso a 0,3% (calculado en forma de CeO<sub>2</sub>), si bien la cantidad puede variar dentro de amplios límites. Ya una adición de 0,05% (calculado en forma de CeO<sub>2</sub>), provoca un aumento importante de la estabilidad fotoquímica, que sigue aumentando al ir incrementando el contenido de cerio, si bien esta adición hallará prácticamente su límite en 1%, por cuestión de los gastos. El aluminio y el silicio han de



246989

estar presentes en las cantidades empleadas para los tratamien-  
tos ulteriores usuales, a saber, cada uno de ellos en 0,5 a  
3%, calculados en forma de  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2$  respectivamente. La  
indicación de "ninguna reacción" significa, el que al cabo de  
5 un tiempo de ensayo de alrededor de 50 horas - correspondiente  
a 50 semanas de Florida - no fué todavía posible determinar me-  
diante extrapolación el tiempo correspondiente a un cambio de  
color de 6%.

10 Ejemplo

Un pigmento de rutilo se amasa en agua, agregándose un  
agente dispersante. Mediante molturación en húmedo en un molinro  
de bolas y tamizado en una centrífuga, se libra la dispersión  
de todo componente basto. Para su tratamiento ulterior se ca-  
15 lienta a 60° 1 litro de esta dispersión (correspondiente a  
300 g de  $TiO_2$ ) en un matraz de tres bocas. Mientras se agita  
constantemente y se mantiene la temperatura, se hacen sucesi-  
vamente las adiciones siguientes:

20 1). 28,5 ml de una solución de silicato sódico con un con-  
tenido de 190 g. de  $SiO_2$  por litro, correspondiente a 1,8% de  
 $SiO_2$ , con relación al pigmento empleado.

Se agita durante 10 minutos.

25 2). Una solución de 37,0 g de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  en 100  
ml de agua, correspondiente a 2,1% de  $Al_2O_3$  con relación al  
pigmento empleado.

Se agita durante 10 minutos.

3) Una solución de 2,12 g de  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  en 10 ml  
de agua, correspondiente a 0,3% de  $CeO_2$  con relación al pig-  
mento empleado.

30 Se agita durante 30 minutos.



246989

4). Una solución diluida de amoniaco, hasta un valor pH de 8,1.

Se agita durante 30 minutos.

5 Se mide repetidas veces el valor pH y se mantiene a 8,1, para lo cual, en caso necesario, se sigue agregando amoniaco diluido. Se absorbe la suspensión, se lava varias veces con agua y se deja secar durante 15 a 20 horas en una estufa eléctrica a 120°C.

10 El pigmento se muele a continuación finamente. La prueba del ácido amigdalico da: "Ninguna reacción".

15 Un pigmento de rutilo tratado ulteriormente de este modo, ofrece mejoras sustanciales en cuanto a sus cualidades dependientes de la estabilidad fotoquímica. Tiene una mayor resistencia a la desintegración y es especialmente apropiado para su incorporación en materias sintéticas, tales como resinas de melamina y papeles laminares, y para el aclarado de pigmentos multicolores. También los conocidos fenómenos de agrisamiento y amarilleamiento producidos por los pigmentos de rutilo al ser  
20 utilizados en las industrias de pinturas, textiles y del cuero, ya únicamente se presentan de manera inapreciable. Así p.e. las planchas presadas de melamina fabricadas con este pigmento y expuestas durante 100 horas a la luz de una lámpara de xenon de alta presión en el aparato Elrepho de la casa Zeiss (Oberkochen), muestran, medido con filtro verde, un retroceso de la  
25 reflexión de 3 a 5%, mientras que al utilizar un pigmento sin tratar ulteriormente sin adición de cerio, el retroceso es superior a 30%

30 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 22 de Marzo de 1.958ª bajo el Número T 14.902 IVa/22f,



246989

se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

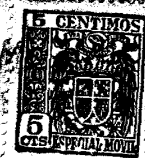
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la obtención de un pigmento de rutilo con estabilidad fotoquímica mejorada, caracterizado por amasarse en agua un pigmento de rutilo, obtenido de cualquier modo, y mezclarse con silicato acuoso soluble, sal de aluminio y de cerio a continuación de lo cual se agrega a esta mezcla álcali hasta que da reacción al menos neutra y después se filtra, se lava, se seca y se muele el pigmento así tratado.

20 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por agregarse cerio en cantidades de 0,05 a 1%, calculado en forma de  $CeO_2$ , y aluminio y silicio, cada uno de ellos en cantidades de 0,5 a 3%, calculados en forma de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  respectivamente.

25 3.-,Un procedimiento para la fabricación de un pigmento de rutilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



246989

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

Madrid, 9 MAR 1959

P. A.  
*[Handwritten signature]*