



325005

P.- 31.544

Case T-646

ALH. Co.

325005

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de TITANGESELLSCHAFT MBH., entidad alemana, establecida en Leverkusen, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTO DE RUTILIO"

=====

La fotoactividad del rutilo perjudica el empleo de pigmentos de rutilo en algunos campos de utilización. Así, materiales sintéticos tales como resinas de melamina, con pigmentos de rutilo incorporado, o masas de estratificación por prensado que
5 contienen pigmentos de rutilo, muestran por iluminación una fuerte coloración.

Por esto se ha intentado desde hace mucho disminuir, por tratamiento ulterior del pigmento de rutilo, la fotoactividad del mismo. Así el pigmento molido, por ejemplo, con adición de
10 un auxiliar de dispersión es empastado previamente en agua, es



eventualmente sometido a una molienda en húmedo y/o clasificación y después es mezclado con silicato soluble en agua y/o una sal de aluminio soluble en agua y/o otras sales metálicas y álcalis, es filtrado, lavado, secado y molido. Un pigmento de rutilo tratado posteriormente de esta manera muestra en efecto una mejorada resistencia al enyesado o enyesamiento, pero en el empleo en los campos de utilización antes indicados, igual que antes tampoco satisface. Por esto se han efectuado investigaciones sobre la posibilidad de una nueva elevación de la estabilidad fotoquímica. Para esto se han hecho conocer varios procedimientos.

Así, se propuso estabilizar posteriormente pigmento de rutilo tratado ulteriormente por medio de una calcinación (denominada en lo que sigue en el texto "calcinación posterior"). Por medio de este procedimiento los hidratos de óxido incorporados sobre el pigmento en el tratamiento posterior son transformados en óxidos o silicatos.

Por medio de este procedimiento se alcanza una superior estabilidad fotoquímica de los pigmentos de rutilo; pero ésta sin embargo todavía no es suficiente en algunos casos. Por ello se desarrolló aún un nuevo procedimiento, para preparar un pigmento de rutilo con todavía superior foto-estabilidad. Según este procedimiento se incorpora de nuevo una capa de óxidos hidratados, sobre un pigmento de rutilo tratado posteriormente y estabilizado posteriormente por una calcinación posterior, por medio de un segundo tratamiento posterior.

Se demostró en la ejecución de este procedimiento que la temperatura de la calcinación posterior desempeña un gran papel para la calidad del producto logrado. Si se escoge una alta temperatura de calcinación posterior, por ejemplo de 700 a 750°C,



se obtienen productos que muestran una muy buena estabilidad foto-química, pero por otra parte la claridad y bajo determinadas circunstancias también el tono del pigmento de rutilo así tratado no son satisfactorios, de manera que su utilización en materiales sintéticos y masas de estratificación por prensado blancas es muy discutida.

En efecto por elección de una temperatura de calcinación posterior más baja, por ejemplo una de 500°C, se pueden obtener productos con valores mejorados de la claridad y eventualmente también del tono, pero la estabilidad fotoquímica de estos productos es completamente insuficiente o inadecuada.

Se ha buscado ahora un procedimiento para la preparación de un pigmento, que, junto con una muy buena estabilidad fotoquímica, tal como se puede lograr en el procedimiento conocido últimamente citado, debiera mostrar una claridad mejorada y también un mejor tono.

Así un pigmento de rutilo tratado posteriormente, solamente secado, pero no estabilizado posteriormente por una calcinación posterior como en el ya citado procedimiento, es sometido a un segundo tratamiento posterior con formación de una segunda capa de óxidos hidratados. Este procedimiento de por sí ha sido propuesto para la preparación de pigmentos, que para la utilización en lacas deben mostrar un buen mantenimiento del brillo y una buena resistencia al enyesado. Se obtuvo así un pigmento que mostraba muy buenos valores para la claridad y el tono. Aunque la estabilidad fotoquímica de este producto tampoco llegaba totalmente a la de un pigmento de rutilo tratado posteriormente, calcinado posteriormente a 700-750°C y eventualmente sometido a un segundo tratamiento posterior, se puede emplear sin embargo con buen éxito en materiales sintéticos y masas de estratifica-



ción por prensado blancas, aunque no se trata de una extraordinariamente buena estabilidad fotoquímica.

Si dicho pigmento de rutilo tratado posteriormente dos veces es sometido subsiguientemente a una calcinación posterior se obtiene sorprendentemente un producto que juntamente con muy buenos valores de claridad y tono muestra una sobresaliente estabilidad foto-química, que alcanza la mejor estabilidad foto-química hasta ahora alcanzable, cuando no la supera.

Según esto se ha encontrado un procedimiento para la preparación de un pigmento de rutilo de alta estabilidad fotoquímica y muy buenos valores de claridad y tono, caracterizado, porque un pigmento de rutilo preparado de cualquier forma y sometido a un primer tratamiento posterior de por sí conocido, es sometido a un segundo tratamiento posterior y subsiguientemente a una calcinación posterior y eventualmente después es molido. En este caso cada uno de ambos tratamientos posteriores debe ser ejecutado de la siguiente manera: El pigmento de rutilo es mezclado en suspensión acuosa, en cualquier orden, con un silicato soluble en agua y/o con una sal de aluminio soluble en agua, y/o eventualmente con una o varias otras sales metálicas solubles en agua que forman en la subsiguiente neutralización, hidratos de óxido no coloreados y difícilmente solubles u otros compuestos difícilmente solubles. A la mezcla se añaden, con reacción ácida de la suspensión, subsiguientemente iones hidroxilo y eventualmente otros aniones para la precipitación de los compuestos metálicos y se añaden después otros iones hidroxilo hasta una reacción al menos neutra. Con reacción alcalina de la suspensión se añaden por el contrario ácidos hasta una reacción al menos neutra. El pigmento así tratado es separado por filtración, lavado, secado y eventualmente molido.



Con la expresión "un pigmento de rutilo preparado de cualquier forma" se entiende un pigmento que puede ser preparado según los más diversos procedimientos, tal como por ejemplo según el denominado procedimiento de sulfato o procedimiento de
5 cloruro, pero que después de su preparación no ha sido tratado posteriormente de la manera descrita en el precedente párrafo.

Una molienda después del primer tratamiento es siempre necesaria, mientras que una molienda después del segundo tratamiento y antes de la calcinación posterior es preferible pero
10 no necesaria. Si antes de la calcinación posterior no se efectúa ninguna molienda, el pigmento debe ser molido después de la calcinación posterior.

Tanto en el primer tratamiento posterior como en el segundo cada una de las sustancias utilizadas puede ser empleada
15 ya en una cantidad que corresponde a 0,5% de óxido, referido al pigmento empleado, para lograr una mejora perceptible del pigmento de rutilo. Hacia arriba no se pone ningún límite a la cantidad de las sustancias añadidas, pero usualmente no se utiliza más de 5%, calculado como óxido y referido al pigmento
20 empleado, de cada sustancia.

Se ha demostrado que en la ejecución del procedimiento según el invento para alcanzar una muy buena estabilidad fotoquímica es necesaria para la calcinación posterior una temperatura esencialmente más baja que cuando la calcinación posterior
25 se lleva a cabo de la manera conocida antes del segundo tratamiento posterior. La mayor parte de las veces es suficiente para la calcinación posterior una temperatura de 450 a 600°C. Especialmente preferido es el margen de temperatura de 500 a 550°C.

30 Para el ensayo se incorporaron los pigmentos de rutilo en



papeles laminados o estratificados, con los que se prepararon materiales para estratificación por prensado. En este caso se procedió en particular como sigue: Para la preparación de un material de estratificación por prensado pigmentado se preparó

5 primeramente un papel laminado o estratificado de la siguiente composición: 80% de celulosa blanqueada; 20% de celulosa blanqueada de grado de molienda 23-24^{SR}; 3% de agente de consolidación en húmedo Nadavin FP de la firma Farben fabriken Bayer AG y 50% de pigmento de rutilo (las cantidades citadas de agente

10 de consolidación en húmedo y de pigmento de rutilo están referidas al contenido total en celulosa absolutamente seca).

Peso de la hoja 150-160 g/m²; contenido en cenizas 22-24%.

Este papel laminado o estratificado fué impregnado 2 veces con una solución acuosa al 50% de resina sintética de melamina

15 y formaldehído. Después de cada impregnación el papel impregnado fué secado en estufa a 130°C durante 17 minutos, precondensándose así la resina. Subsiguientemente el papel fué puesto en 3 capas utilizando una chapa de aluminio tratada con chorro de arena, de 1 mm de espesor, como núcleo entre dos placas de acero

20 cromadas pulidas hasta un alto brillo, y se prensó durante 10 minutos a 140°C y 45 kg/cm².

Las placas acabadas fueron iluminadas en un aparato de ensayo para la estabilidad a la luz con una lámpara de xenon durante 24 horas (en paralelo). Antes y después de la iluminación se

25 midió la claridad de las placas con un fotómetro de remisión eléctrico utilizando un filtro amarillo, un filtro verde y un filtro azul. Los valores de la claridad encontrados antes de la iluminación con estos tres filtros fueron designados por R_x, R_y y R_z y sirvieron como medida para la claridad del pigmento. Como

30 medida para la estabilidad foto-química se escogió la coloración,



es decir la caída porcentual de la claridad medida después de la iluminación al utilizar el correspondiente filtro. Esta fué designada al utilizar el filtro amarillo por V_x , el filtro verde por V_y y el filtro azul por V_z . Cuanto más pequeños eran los valores encontrados para la coloración, tanto mejor era la estabilidad fotoquímica del pigmento ensayado. Como medida para el tono sirvió la diferencia de la claridad medida antes de la iluminación con el filtro amarillo y con el filtro azul: $R_x - R_z$, mostrando valores menores un mejor tono.

10 Por medio del siguiente ejemplo se explicará aún más el invento.

Ejemplo 1: Un pigmento de rutilo fué empastado en agua con adición de metafosfato sódico y lejía de sodio como auxiliar de dispersión. Por molienda en húmedo en un molino de bolas y clasificación en una centrífuga la suspensión fué liberada de todas las partes más gruesas. Para el primer tratamiento posterior, 1 litro de esta suspensión (correspondiente a 300 g de TiO_2) fué calentado a $60^\circ C$. Bajo continua agitación y mantenimiento de la temperatura se efectuaron consecutivamente las siguientes adiciones:

- 1) 31,6 ml de una solución de vidrio soluble con un contenido de 190 g de SiO_2 por litro, correspondiente a 2,0% de SiO_2 , referido al pigmento empleado; seguidamente se agitó durante 10 minutos.
- 25 2) Una solución de 39,2 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ en 100 ml de agua, correspondiente a 2,0% de Al_2O_3 , referido al pigmento empleado; siguieron 10 minutos de agitación.
- 3) Solución diluída de amoniaco hasta un valor de pH de 8,1; después de la adición se agitó durante 30 minutos.

30 El valor de pH fué medido varias veces y, cuando era nece-

sario, fué mantenido en 8,1 con nueva adición de amoniaco diluído. La suspensión fué filtrada con succión, fué repetidamente lavada con agua desalinizada, y fué secada en una estufa eléctrica durante 15 a 20 horas a 120°C. Subsiguientemente el pigmento fué finamente molido.

Después del primer tratamiento posterior el pigmento de rutilo fué tratado como sigue:

300 g del pigmento fueron empastados en agua con adición de metafosfato sódico y lejía de sodio como auxiliar de dispersión; el volumen de la suspensión fué de 1 litro, el valor de pH de 9,5 a 10,0. Después la suspensión fué calentada a 60°C. Bajo vigorosa agitación mecánica se efectuaron las siguientes adiciones:

- 1) 31,6 ml de una solución de vidrio soluble con un contenido de 190 g de SiO_2 por litro, correspondiente a 2,0% de SiO_2 , referido al pigmento empleado; seguidamente se agitó durante 10 minutos.
- 2) Una solución de 39,2 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua, correspondiente a 2,0% de Al_2O_3 , referido al pigmento empleado; después de la adición se agitó durante 10 minutos.
- 3) Una solución diluída de amoniaco hasta un valor de pH de 8,1; subsiguientemente se agitó durante 30 minutos y se ajustó el valor de pH en 8,1.

Subsiguientemente la suspensión fué filtrada con succión y repetidamente lavada con agua desalinizada. La torta de pigmento fué secada en una estufa eléctrica durante 15 a 20 horas a 120°C. Seguidamente el pigmento fué finamente molido.

El pigmento de rutilo así tratado posteriormente dos veces fué calcinado posteriormente en cargas separadas, cada una de 300 g, en un horno de calcinación eléctrico durante 2 horas a

325005



una temperatura de 500°C.

El pigmento preparado según el ejemplo 1 (pigmento E) fué comparado con un pigmento que había sido sometido sólo a un único tratamiento posterior (pigmento A), a un único tratamiento posterior y a una calcinación posterior a 750°C (pigmento B), a un primer tratamiento posterior, a una calcinación posterior a 750°C y subsiguientemente a un segundo tratamiento posterior (pigmento C) o a dos tratamientos posteriores consecutivos (pigmento D). Los resultados están mostrados en la tabla

10 1.

325005



TABLA 1

Pigmento	Constitución del pigmento (orden de las etapas del procedimiento)	Claridad			Tono.	Coloración		
		R _x	R _y	R _z		R _x -R _z	V _x	V _y
A	Tratamiento posterior con 2 % de SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃	84,8	82,9	76,1	8,7	7,3	5,7	0,9
B	Tratamiento posterior con 2 % de SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃ Calcínación posterior a 750s C	84,4	82,4	75,0	9,4	2,6	1,6	-0,8
C	1º Tratamiento posterior con 2 % SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃ Calcínación posterior a 750s C 2º Tratamiento posterior con 2 % de SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃	83,7	81,6	73,9	9,8	1,2	0,2	-3,3
D	1º Tratamiento posterior con 2 % de SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃ 2º Tratamiento posterior con 2 % de SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃	85,0	83,25	76,6	8,4	5,5	4,4	0,6
E Ejemplo 1	1º Tratamiento posterior con 2 % de SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃ 2º Tratamiento posterior con 2 % de SiO ₂ y 2 % de Al ₂ O ₃ Calcínación posterior a 500s C	83,6	82,2	74,75	8,85	-0,1	-0,6	-3,5

R_x : claridad, medida antes de la iluminación utilizando un filtro amarillo

R_y : claridad, medida antes de la iluminación utilizando un filtro verde

R_z : claridad, medida antes de la iluminación utilizando un filtro azul

V_x : caída porcentual de la claridad después de 24 horas de iluminación, medida utilizando un filtro amarillo

V_y : caída porcentual de la claridad después de 24 horas de iluminación, medida utilizando un filtro verde

V_z : caída porcentual de la claridad después de 24 horas de iluminación, medida utilizando un filtro azul



A partir de los datos indicados en la tabla se desprende que en efecto por una calcinación posterior subsiguiente al primer tratamiento posterior y eventualmente un segundo tratamiento posterior que sigue al mismo, se pueden obtener pigmentos de rutilo con estabilidad foto-química mejorada, pero que esta mejora de la estabilidad fotoquímica está unida con un empeoramiento de la claridad y especialmente del tono (compárese pigmento A con los pigmentos B y C). Por un doble tratamiento posterior sin calcinación posterior (pigmento D) se logra en efecto una excelente claridad y un muy buen tono del pigmento; sin embargo la estabilidad fotoquímica disminuye en comparación con los pigmentos calcinados posteriormente (pigmentos B y C), pero es siempre mejor que el pigmento de rutilo tratado posteriormente sólo una vez (pigmento A). Según el procedimiento de acuerdo con el invento se obtiene por el contrario un pigmento de rutilo (pigmento E), que juntamente con buenos valores para la claridad y el tono muestra una excelente estabilidad foto-química, que bajo ciertas circunstancias supera incluso a la mejor estabilidad foto-química hasta ahora lograda (pigmento C).

Tanto la estabilidad foto-química como la claridad y el tono del pigmento de rutilo obtenido según el invento son dependientes en determinada medida de la temperatura de la calcinación posterior. Si se escoge una temperatura de calcinación posterior relativamente alta, por ejemplo de 550-600°C, se obtiene generalmente un pigmento de rutilo con una estabilidad foto-química muy buena, mientras que los valores de la claridad y del tono no son tan buenos, pero suficientes para la mayor parte de los fines de utilización. Si por el contrario se efectúa la calcinación posterior a temperaturas más bajas, por ejemplo de 450 a 500°C, el pigmento de rutilo obtenido muestra excelentes valo-



res de claridad y tono, pero por el contrario la estabilidad foto-química disminuye algo. La temperatura de calcinación posterior más favorable para la correspondiente finalidad es dependiente además de la duración de la calcinación posterior. Es posible así con ayuda del procedimiento según el invento preparar, por una elección apropiada de las condiciones de calcinación posterior, el pigmento de rutilo más apropiado para el correspondiente fin de utilización con una combinación hasta ahora no alcanzable de buenos valores de claridad, tono y estabilidad foto-química. El siguiente ejemplo sirve de explicación.

Ejemplo 2: Un pigmento de rutilo fué tratado posteriormente dos veces consecutivamente con silicato y sal de aluminio, tal como se describe en el ejemplo 1, siendo también las cantidades de las sustancias utilizadas en los tratamientos posteriores las mismas que en el ejemplo 1.

El pigmento de rutilo así tratado posteriormente dos veces fué calcinado posteriormente, tal como se describe en el ejemplo 1, a diversas temperaturas y fué probado en una nueva serie de ensayos. Los resultados están registrados en la tabla 2.



TABLA 2

Constitución del pigmento:

Primer tratamiento posterior con 2% de SiO_2 y 2% de Al_2O_3
 Segundo tratamiento posterior con 2% de SiO_2 y 2% de Al_2O_3
 Calcinación posterior.

Pigmento	Temperatura de calcinación posterior	Claridad			Tono	Coloración		
		R_x	R_y	R_z	$R_x - R_z$	V_x	V_y	V_z
F	450°C	89,0	86,9	80,4	8,6	3,2	2,4	0,6
G	500°C	88,65	86,55	80,0	8,65	1,1	0,3	-1,7
H	550°C	87,4	85,05	78,3	9,1	-0,9	-1,8	-4,1
I	600°C	87,5	85,1	78,3	9,2	-1,0	-2,1	-4,4

R_x : claridad, medida antes de la iluminación utilizando un filtro amarillo

R_y : " " " " filtro verde

R_z : " " " " filtro azul

V_x : Caída porcentual de la claridad después de 24 horas de iluminación, medida utilizando un filtro amarillo

V_y : Caída porcentual de la claridad después de 24 horas de iluminación, medida utilizando un filtro verde

V_z : Caída porcentual de la claridad después de 24 horas de iluminación, medida utilizando un filtro azul

325005



Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 3 de Abril de 1.965, bajo el número T 28319 IVa/22f, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para la preparación de un pigmento de rutilo con alta estabilidad foto-química y muy buenos valores de claridad y tono, caracterizado porque un pigmento de rutilo preparado de cualquier forma y sometido a un primer tratamiento posterior de por sí conocido, es sometido a un segundo tratamiento posterior y subsiguientemente a una calcinación posterior, ejecutándose cada uno de ambos tratamientos posteriores mezclando el pigmento de rutilo en suspensión acuosa, en cualquier orden, con un silicato soluble en agua y/o con una sal de aluminio soluble en agua, y/o eventualmente con una o varias otras sales metálicas solubles en agua que en la subsiguiente neutralización forman hidratos de óxido no coloreados y difícilmente solubles u otros compuestos difícilmente solubles, añadiéndose a la mezcla subsiguientemente, para reacción ácida de la suspensión, iones hidroxilo y eventualmente otros aniones para la precipitación de los compuestos metálicos y después otros iones hidroxilo hasta una reacción al menos neutra y para reacción alcalina de la suspensión, añadiéndose el contrario ácidos hasta una reacción al menos neutra y sien-



do el pigmento así tratado filtrado, lavado, secado y molido.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque tanto el primer tratamiento posterior como el segundo tienen lugar con un silicato soluble en agua y/o con una
5 sal de aluminio soluble en agua.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque para cada tratamiento posterior se añade silicato en cantidades de 0,5 a 5%, calculado como SiO_2 , y sal de aluminio en cantidades de 0,5 a 5%, calculado como Al_2O_3 , referidas todas
10 las adiciones al pigmento empleado.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la calcinación posterior se efectúa a 450-600°C, preferiblemente de 500 a 550°C.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el pigmento es molido después de la calcinación posterior.
15

6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el pigmento es calcinado en estado no molido, después del segundo tratamiento, y luego es molido.

7.- Un procedimiento para la preparación de pigmento de rutilo.
20

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

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

Madrid, 1 ABR 1937

P.A.

Alfredo de Ezequiel
Por Poderes