

328829



P - 32.116

Case T- 649

328829

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 M B H , entidad alemana,  
establecida en Leverkusen, República Federal Alemana,  
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO DE  
DIOXIDO DE TITANIO APROPIADO PARA EL MATEADO DE  
FIBRAS DE POLIAMIDA"

-----

Los tejidos a base de fibras semisintéti-  
cas y totalmente sintéticas tienen según es conocido un  
feo brillo grasiento y son -especialmente en estado hú-  
medo- más o menos fuertemente transparentes. Para ori-  
5 llar estas desventajas, se añade al material fibroso  
antes del proceso de hilatura un pigmento de dióxido de  
titanio. Este procedimiento es designado como deslustra-  
do o mateado en hilatura.

Desgraciadamente, con el mateado se per-  
10 judica fuertemente la estabilidad a la luz de determina-

328829



das fibras, ya que el dióxido de titanio cataliza foto-  
químicamente, reacciones entre el oxígeno, del aire y  
el material fibroso. Las propiedades mecánicas de las  
fibras, por ejemplo la elasticidad y la resistencia a  
5 la rotura, son fuertemente empeoradas con la acción de  
la luz. Esto se verifica especialmente con las fibras de  
poliamida.

Se han efectuado ya numerosos intentos de  
disminuir la fotoactividad del pigmento de dióxido de  
10 titanio, ya sea por utilización de aditivos especiales  
antes de la calcinación del pigmento, ya sea por el tra-  
tamiento posterior del pigmento calcinado con diversos  
compuestos. Así, es conocido añadir antes de la calcina-  
ción del pigmento de Anatasa, compuestos de antimonio.  
15 De esta manera se logra en efecto una determinada mejo-  
ra del pigmento, pero ésta no es suficiente todavía  
en la mayor parte de los casos. Un tratamiento poste-  
rior del pigmento calcinado con ácido silícico, hidró-  
xido de aluminio u otros compuestos incoloros tampoco ha  
20 aportado hasta ahora ningún gran progreso.

Por otra parte, es conocido desde hace  
tiempo mejorar la estabilidad a la luz de fibras de po-  
liamida mateadas, añadiendo a la solución de los monó-  
meros que sirven para la preparación de las fibras de  
25 poliamida, compuestos de manganeso. La adición de los  
compuestos de manganeso tiene lugar en este caso sepa-  
radamente de la adición del pigmento de dióxido de ti-  
tanio. Por ello, son necesarios dispositivos separados  
de dosificación para la adición de los compuestos de  
30 manganeso. Por otra parte, no siempre se logra una acción

328829



estabilizadora óptima, ya que bajo determinadas circun-  
stancias los compuestos de manganeso no entran suficien-  
temente en contacto con el pigmento de dióxido de tita-  
nio. Los compuestos de manganeso actúan como la mayor  
5 parte de los electrolitos de forma fuertemente flocula-  
dora sobre el pigmento de dióxido de titanio, de manera  
que se perjudica su acción mateadora y posteriormente  
los aglomerados más gruesos de dióxido de titanio con-  
ducen a dificultades en el proceso de hilatura. Una nue-  
10 va desventaja consiste en que muchos compuestos de man-  
ganeso poseen un fuerte color propio, de forma que su  
utilización es posible solo en pequeñas cantidades, o  
en que aparecen coloraciones por oxidación de los compues-  
tos utilizados. Para orillar la desventaja últimamente  
15 indicada se propuso en efecto emplear el manganeso en  
forma de complejos solubles de polifosfato ( DAS 1.063.378),  
pero no se evitan de esta manera las otras desventajas,  
que son debidas a la adición separada del compuesto del  
manganeso. Por otra parte los complejos de polifosfato  
20 deben ser preparados aparte, o se debe preveer, caso de  
que los complejos de polifosfato se formen primero dentro  
de la solución, dos dispositivos separados de dosifica-  
ción para el compuesto de manganeso y para un polifos-  
fato. Llegan cantidades relativamente grandes de com-  
25 puestos solubles de fósforo a la poliamida, lo que pue-  
de conducir a un empeoramiento o degradación del produc-  
to.

Después de la hilatura las fibras deben ser  
tratadas ulteriormente frecuentemente a altas temperatu-  
30 ras. En este caso aparece una coloración. Esta debe ser

328829



eliminada de nuevo en un subsiguiente proceso de blanqueo. En este caso se hace patente una nueva desventaja de los procedimientos conocidos: En el proceso de blanqueo aparece en efecto otra coloración, que precede de la oxidación del compuesto de manganeso añadido y que debe ser eliminada en otra etapa de trabajo, en la que el manganeso es reducido de nuevo a la etapa divalente, Con estas fases de trabajo disminuyen la resistencia a la rotura y la estabilidad a la luz.

10                    Para evitar estas desventajas se propuso añadir junto con el compuesto de manganeso empleado para la estabilización, cantidades en exceso de fosfatos (solicitud de patente francesa 1.375.870). En efecto, por este procedimiento se evita en cierta medida una coloración en el blanqueo, pero también aquí pasan cantidades relativamente grandes de compuestos solubles de fósforo a la poliamida, de donde se originan las otras desventajas ya citadas.

20                    Según un procedimiento descrito en la DAS 1.107.398 se evita la coloración resultante en el blanqueo de las fibras de poliamida, empleando el manganeso en forma de fosfatos no complejos del manganeso divalente, incluidos los fosfatos dobles de amoníaco y/o metales alcalinos. Ya que también aquí la adición del compuesto de manganeso tiene lugar separadamente de la adición del pigmento de dióxido de titanio, resultan también aquí las desventajas de que son necesarios dispositivos de dosificación separados y de que el compuesto de manganeso no entra suficientemente en contacto con el pigmento de dióxido de titanio. Además es especialmente

328829



desventajoso el hecho de que los fosfatos de manganeso no complejos son difícilmente solubles y por ello pueden ser empleados solo en forma sólida, siendo difícil distribuirlos uniformemente en la poliamida.

5                    Para evitar las desventajas de una adición separada del pigmento de dióxido de titanio y del compuesto de manganeso se propuso en la patente alemana 737.943 mezclar el pigmento de dióxido de titanio con un compuesto de manganeso, especialmente insoluble en el  
10                    agua, y añadir la mezcla así preparada inmediatamente después de esto a la mezcla de condensación de poliamida. En este caso no se trata de un proceso de tratamiento posterior en el marco de la preparación de dióxido de titanio. El manganeso puede convertirse por oxidación a estados de valencia fuertemente coloreadas;  
15                    los aniones incorporados con la sal de manganeso pueden conducir a un empeoramiento o degradación de la poliamida, de manera que bajo determinadas circunstancias se deben añadir solo pequeñas cantidades de manganeso juntamente con el pigmento y después se deben añadir nuevas  
20                    cantidades de manganeso separadamente del pigmento.

                    La patente USA 2.206.278 describe un procedimiento en el que junto con una adición separada de pigmento de dióxido de titanio y un compuesto de manganeso, soluble en agua, éste es incorporado al pigmento  
25                    también antes de la adición del pigmento de dióxido de titanio y eventualmente puede ser precipitado sobre el pigmento. En la DAS 1.032.526 se cita la aplicación de una sal de manganeso con un anión reductor sobre el pigmento;  
30                    en la patente francesa 1.354.557 se describe un pro

328829



cedimiento en el que el pigmento de dióxido de titanio es tratado con una sal de manganeso y el manganeso es precipitado, en forma de dióxido de manganeso, sobre el pigmento. Los procedimientos muestran diversas desventajas.

5 En el procedimiento descrito en la patente francesa 1.354.557, se obtiene el compuesto de manganeso en forma del dióxido de manganeso fuertemente coloreado; también en el procedimiento según la patente USA 2.206.278 existe el peligro de que el manganeso se convierta por

10 oxidación a estados de valencia superior fuertemente coloreadas. Incluso empleando cantidades muy pequeñas de compuestos de manganeso que no son ni con mucho suficientes para una estabilización de la poliamida, puede aparecer una coloración de la poliamida. Para una suficiente

15 estabilización bajo determinadas circunstancias, deben ser añadidas separadamente nuevas cantidades de manganeso además del manganeso incorporado con el pigmento. En el procedimiento según la DAS 1.032.526 se evita la formación de compuestos de manganeso de valencia superior coloreados, pero muchas veces los compuestos de manganeso

20 aquí utilizados no son especialmente estables o se separan parcialmente del pigmento en la suspensión del pigmento, de forma que ya no son con ello totalmente activos para una suficiente protección del dióxido de titanio.

25 Muchas veces los compuestos de manganeso utilizados no pueden ser empleados en mayor extensión de forma económica a causa de su alto precio. Los pigmentos así obtenidos muestran según esto todas las diversas desventajas que no pudieron ser superadas, por las ventajas de la

30 adición separada del compuesto de manganeso y del pigmento

328829



de dióxido de titanio.

Se ha encontrado ahora por la firma solici-  
tante un nuevo procedimiento para la preparación de un  
pigmento de dióxido de titanio apropiado para el mateado  
de fibras de poliamida. Este procedimiento está caracte-  
5 rizado porque un pigmento de dióxido de titanio preparado  
de cualquier manera, es sometido a un tratamiento poste-  
rior con una sal de manganeso divalente soluble en agua  
y ácido ortofosfórico o un ortofosfato soluble en agua  
10 y eventualmente uno o varios otros hidróxidos difícilmen-  
te solubles y no coloreados en la neutralización u otras  
sales metálicas solubles en agua que forman compuestos  
no coloreados y difícilmente solubles, y/o un silicato  
soluble en agua. El tratamiento posterior se debe efec-  
15 tuar en este caso de la siguiente manera:

El pigmento de dióxido de titanio preparado  
de cualquier manera es empastado en agua -eventualmente  
con adición de un agente auxiliar de dispersión y/o un  
alcali-, es sometido eventualmente a una molienda en  
20 humedo y/o a una clasificación y después, convenientemente  
con mezcla íntima, es mezclado con la sal de manga-  
neso divalente y el ácido ortofosfórico o el ortofosfato  
soluble en agua y eventualmente con las otras sales metá-  
licas y/o con el silicato y eventualmente con otros com-  
25 puestos solubles en agua, que proporcionan aniones para  
la precipitación de los compuestos metálicos, en cual-  
quier orden. La mezcla, después de la adición de una par-  
te de las sustancias de tratamiento posterior y/o de to-  
das las sustancias de tratamiento posterior, es neutra-  
30 lizada y el pigmento así tratado es separado por filtra-

328829



ción, lavado, secado y molido.

En el procedimiento según el invento se aplica sobre la superficie del pigmento de dióxido de titanio ortofosfato de manganeso divalente. Este, frente a los compuestos de manganeso incorporados sobre el pigmento según los procedimientos hasta ahora conocidos, muestra ventajas esenciales. El ortofosfato de manganeso divalente es prácticamente incoloro y muy estable. Con ello el peligro de una oxidación del manganeso a un estado de oxidación superior, y con ello de una coloración de la poliamida mateada con el pigmento de dióxido de titanio tratado posteriormente según el invento, es limitado. El pigmento tratado posteriormente según el invento se puede mantener ilimitadamente en estado seco sin variaciones de sus propiedades, sobre todo de su grado de claridad. Caso de que sea necesario, se pueden emplear en esta forma mayores cantidades de manganeso, sin que haya que temer una perturbación por el color propio del fosfato de manganeso. El compuesto es difícilmente soluble en agua, de manera que permanece fuertemente adherido al pigmento y allí puede desarrollar totalmente su actividad. Además de esto, el pigmento de dióxido de titanio así tratado es muy bien dispersable en agua y tampoco tiende a la formación de aglomerados durante la preparación de la poliamida. En ninguna de las publicaciones citadas se cita el recubrimiento de un pigmento de dióxido de titanio con ortofosfato de manganeso divalente; al menos no lo ha sido con un procedimiento de tratamiento posterior, tal como es usual en la preparación de dióxido de titanio.

328829



Con el procedimiento según el invento no solamente se evitan las desventajas de una adición separada del pigmento de dióxido de titanio y del compuesto de manganeso en el procedimiento de la preparación de poliamida, 5  
sinó que también por el empleo del pigmento preparado según el invento en el mateado, se obtienen fibras de poliamida con estabilidad mejorada contra la degradación por acción de la luz. Esta estabilidad supera a aquella 10  
estabilidad que se logra por adición separada de iguales cantidades de un pigmento no recubierto con fosfato de manganeso, pero por lo demás igual, y de un compuesto de manganeso, a la solución de los productos de partida monómeros de la poliamida.

No pasa ningún fosfato soluble a la poliamida. 15  
No es necesaria la adición de complejos de polifosfato. No aparece ninguna coloración en el blanqueo de una poliamida coloreada por un eventual tratamiento a temperatura más alta. De este manera en el procedimiento según el invento, se evitan tanto las etapas de trabajo adicionales 20  
para la eliminación de una coloración producida por el blanqueo y consiguiente empeoramiento de las propiedades de las fibras, como también las desventajas de una adición separada del compuesto de manganeso y eventualmente de cantidades de fosfatos solubles junto con el pigmento de dióxido de titanio. Además de ésto las sustancias utilizadas 25  
para recubrir el pigmento de dióxido de titanio con fosfato de manganeso divalente son relativamente baratas, de manera que el procedimiento según el invento puede encontrar utilización económicamente en gran extensión.

30 Se obtienen ya pigmentos de dióxido de tita-

328829



5 nio apropiados para el mateado de fibras de poliamida, cuando un pigmento de dióxido de titanio es tratado posteriormente solo con una sal de manganeso divalente soluble en agua y ácido fosfórico o un fosfato soluble en agua. Sin embargo es especialmente ventajoso emplear, en el tratamiento posterior junto con la sal de manganeso divalente y el ácido fosfórico o el fosfato uno o varios otros hidróxidos difícilmente solubles y no coloreados en la neutralización u otras sales metálicas solubles en agua que forman compuestos no coloreados y difícilmente solubles en 10 agua y/o un silicato soluble en agua. En este caso es especialmente conveniente que el tratamiento posterior se lleve a cabo de la siguiente manera:

15 El pigmento de dióxido de titanio empastado y eventualmente molido en húmedo y/o clasificado, es mezclado primeramente con un silicato soluble en agua y/o con una sal de aluminio soluble en agua, eventualmente y/o una o varias de las otras sales metálicas apropiadas aparte de las sales de manganeso divalente y eventualmente 20 además con otros compuestos solubles en agua, que proporcionan aniones para la precipitación de las sales metálicas, en cualquier orden. Después de esto, se precipita al menos una parte de los compuestos metálicos añadidos y/o del silicato, por neutralización al menos parcial, 25 en forma insoluble sobre el pigmento de dióxido de titanio. Caso de que después de esto en la formación de suspensión no esté todavía presente una cantidad de iones ortofosfato en forma disuelta suficiente para la precipitación del manganeso a añadir posteriormente, se añade entonces ácido ortofosfórico o un ortofosfato soluble en 30

328829



agua. Subsiguientemente se neutraliza de nuevo eventualmente la mezcla y el pigmento así tratado es separado por filtración, lavado, secado y molido.

5 Se obtiene un pigmento de dióxido de titanio especialmente apropiado cuando el tratamiento posterior tiene lugar con un silicato soluble en agua, una sal de aluminio soluble en agua, una sal de manganeso divalente soluble en agua y ácido ortofosfórico o un ortofosfato soluble en agua. Con los compuestos incorporados adicionalmente al fosfato de manganeso divalente sobre el pigmento, no solamente se mejoran propiedades ópticas del pigmento, tales como la claridad y el color, sinó también la capacidad de tratamiento del pigmento durante el tratamiento posterior, tales como por ejemplo la capacidad de filtración y la capacidad de molienda. Al añadirse al final la sal de manganeso divalente en el tratamiento posterior, se hace presumible que el fosfato de manganeso divalente no esté en contacto directo con la superficie del pigmento de dióxido de titanio, sinó que solamente esté unido con el pigmento de dióxido de titanio a través de una capa intermedia de hidróxidos ya precipitados previamente o de otros compuestos. Esta constitución especial del pigmento puede ser la causa de la mejora de las propiedades ópticas.

25 La cantidad de la sal de manganeso empleada en el tratamiento posterior depende de la clase del material fibroso a estabilizar y puede ser de 0,05% a 2%, calculado como Mn y referido al pigmento empleado. En general es suficiente una cantidad que corresponde a 0,1% de Mn, pero en casos especiales puede ser necesaria una cantidad

328829



que corresponda a 1% de Mn o más. Las otras sustancias utilizadas eventualmente para el tratamiento posterior pueden ser empleadas en cantidades usuales. Así, por ejemplo se puede añadir el silicato en cantidades de 0 a 5%,  
5 preferiblemente de 0,5 a 1%, calculado como  $\text{SiO}_2$ , y la sal de aluminio en cantidades de 0 a 5%, preferiblemente 0,5 a 2%, calculada como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , referidas ambas adiciones al pigmento empleado.

10 En la ejecución del tratamiento posterior se debe cuidar de que el manganeso precipite completamente en forma de ortofosfato y no forme parcialmente hidróxido, ya que éste conduce fácilmente a coloraciones por oxidación del manganeso a un estado de valencia superior.

15 Por ejemplo es especialmente conveniente proceder en detalle de la siguiente manera:

Un pigmento de dióxido de titanio preparado según cualquier procedimiento conocido es empastado con agua -eventualmente con adición de un agente auxiliar de dispersión y/o un álcali- hasta una concentración de 300 a  
20 600 g. de  $\text{TiO}_2$  por litro. La suspensión es sometida a una cuidadosa molienda en húmedo y subsiguientemente es liberada de todas las partes más gruesas por medio de una clasificación en húmedo. Subsiguientemente es calentada a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . y eventualmente bajo intensa agitación  
25 es mezclada con una solución acuosa de metasilicato de sodio, y, después de un determinado tiempo adicional de agitación, con una solución acuosa de sulfato de aluminio, después de lo cual se continúa aún la agitación durante algún tiempo. Después de esto se regula la suspensión con una solución diluida de amoníaco o una lejía diluida de sosa a un  
30



valor de pH de 5,0 y después se mezcla con una solución acuosa de fosfato de hidrógeno disódico, hasta que el valor de pH de la suspensión haya subido a 7,0. Por medio de esta forma de trabajo se asegura generalmente, que después de la adición de fosfato esté presente en forma disuelta una cantidad suficiente de iones fosfato para la precipitación del manganeso subsiguientemente añadido. Después de la adición de fosfato, la suspensión es agitada de nuevo durante algún tiempo y después se añade la cantidad precisa de manganeso en forma de una solución acuosa de sulfato de manganeso divalente. Después se sigue agitando durante corto tiempo y, caso de que sea necesario, se corrige el valor de pH a 7,0 con una solución diluida de amoníaco, de lejía de sosa o una solución de ortofosfato de reacción alcalina. Después el pigmento es separado por filtración, es lavado a fondo con agua desalinizada, es secado y molido.

En lugar de sulfato de aluminio se pueden emplear también otras sales solubles en agua con aluminio como catión, por ejemplo cloruro de aluminio. Sin embargo, se pueden utilizar también aluminatos solubles en agua, por ejemplo aluminato de sodio. Si se obtiene, tal como por ejemplo al emplear aluminato, antes de la adición de fosfato una suspensión alcalina, se añade ácido hasta que la suspensión tenga reacción ácida, antes de que se verifique la adición de fosfato. El valor de pH de la suspensión antes de la adición de fosfato puede ser diferente de 5,0 pero preferiblemente debiera estar en el margen débilmente ácido. En lugar del fosfato de hidrógeno disódico se pueden emplear también otros ortofosfatos solubles en agua o

328829 8



ácido ortofosfórico. La clase y cantidad del compuesto de fosfato empleado se rige según el valor del pH de la suspensión, según la cantidad de la sal de manganeso a añadir y eventualmente de otras sustancias de tratamiento posterior. En lugar de sulfato de manganeso divalente se pueden emplear también otras sales de manganeso divalente solubles en agua, tales como por ejemplo cloruro de manganeso divalente, acetato de manganeso divalente, etc.

5

10

15

En ocasiones en el tratamiento posterior no se precipita sobre el pigmento toda la sal de manganeso empleada o continuando el tratamiento posterior se separa de nuevo una pequeña parte del manganeso precipitado antes de que el resto sea fijado sobre el pigmento por el secado, en forma de fosfato de manganeso divalente. Por ello se aconseja en estos casos, emplear un pequeño exceso de sal de manganeso divalente para fijar sobre el pigmento la cantidad deseada de fosfato de manganeso divalente. Este exceso depende de las condiciones particulares bajo las que se efectúe el tratamiento posterior y se puede calcular fácilmente por ensayos.

20

25

30

Una determinada influencia sobre la calidad del pigmento de dióxido de titanio preparado según el invento la ejerce el secado del pigmento tratado, filtrado y lavado. Si el pigmento de dióxido de titanio es secado de la manera usual en los tratamientos posteriores por calentamiento hasta temperaturas muy por encima de 100°C., aparece bajo determinadas circunstancias una determinada coloración del pigmento. Para excluir o eliminar esta coloración, es ventajoso secar el pigmento tratado, separado por filtración y lavado, bajo condiciones moderadas. En

328829



este caso el secado se debe llevar a cabo a temperaturas que no pasen esencialmente de 110°C. La duración del secado es dependiente de la temperatura escogida de secado y debe ser tanto más corta cuanto mayor sea la temperatura de secado. Para lograr un rápido secado es ventajoso aumentar la superficie del producto seco y/o trabajar bajo presión disminuída. Así es especialmente conveniente efectuar el secado en un secador de pulverización. Por otra parte, este puede tener lugar también bajo presión disminuída en una instalación de secado en vacío. Con el moderado secado se obtienen pigmentos de dióxido de titanio con muy buena claridad y sin coloración parda.

Los siguientes ejemplos sirven para mayor explicación del procedimiento y de las mejoras logradas.

Ejemplo 1:

Un pigmento de Anatasa fué empastado con agua desalinizada. 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 tratamiento posterior, 1.000 litros de esta suspensión (correspondientes a 300 kg de  $TiO_2$ ) fueron calentados a 60°C. Bajo continúa agitación y mantenimiento de la temperatura se efectuaron sucesivamente las siguientes adiciones:

1) 14,2 litros de una solución de metasilicato de sodio con un contenido de 190 g. de  $SiO_2$  por litro, correspondiente a 0,9% de  $SiO_2$ , referido al pigmento empleado; después de la adición se agitó durante 30 minutos.

328829



2) Una solución de 29,4 kg. de  $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  en 75 litros de agua, correspondiente a 1,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , referido al pigmento empleado; después se agitó durante 30 minutos.

5 3) Una solución diluida de amoniaco hasta un valor de pH de 5,0; después de la adición se agitó durante 30 minutos.

10 4) Solución de fosfato de hidrógeno disódico con una concentración de 80 g. de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  por litro hasta un valor de pH de 7,0. Eran necesarios aproximadamente 80 litros de la solución de fosfato de hidrógeno disódico. Después se agitó de nuevo durante 30 minutos.

15 5) 12,5 litros de una solución de sulfato de manganesodivalente con un contenido de 60 g. de manganeso por litro, correspondiente a 0,25% de Mn, referido al pigmento empleado. Después se agitó intensamente durante 15 minutos.

20 Subsiguientemente se midió el valor de pH. Este no había variado por la adición de sulfato de manganeso, de forma que no era necesaria ninguna corrección.

25 La suspensión fué inmediatamente filtrada sobre un filtro giratorio y el pigmento fué lavado repetidamente con agua desalinizada y fué secado en un secador de pulverización, siendo la temperatura en el gas de escape de  $110^\circ\text{C}$ . como máximo. El pigmento fué finalmente molido subsiguientemente en un molino de chorro.

Ejemplo 2:

30 Un pigmento de Anatasa fué empastado con agua, molido en húmedo y clasificado, tal como se describe en el ejemplo 1. 1000 litros de la suspensión resultante fueron mezclados, tal como se describe en el ejemplo, 1,



con solución de metasilicato de sodio, solución de sulfato de aluminio y solución de amoniaco diluida hasta un valor de pH de 5,0. Después se efectuaron las siguientes adiciones:

5                   1) 175 litros de una solución de fosfato de hidrógeno disódico con un contenido de 80 g. de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  por litro. El valor de pH de la suspensión subió con la adición hasta 7,5. Después de la adición se agitó durante 30 minutos.

10                   2) 60 litros de una solución de sulfato de manganeso divalente con un contenido de 60 g. de Mn por litro, correspondiente a 1,2% de Mn, referido al pigmento empleado. Después se agitó intensamente durante 15 minutos. El valor del pH de la suspensión bajó con la adición de sulfato de manganeso a aproximadamente 5,8.

15                   3) Lejía de sosa diluida hasta un valor de pH de 7,0.

                  Después se siguió agitando durante 15 minutos y luego la suspensión fué filtrada como en el ejemplo 1 y el pigmento fué lavado repetidamente con agua desalinizada y secado en una estufa calentada bajo presión disminuída durante 8 horas de 80 a 110°C. (medida en el producto seco). El pigmento fué subsiguientemente finamente molido en un molino de chorro. Un análisis  
20                   indicó que sobre la superficie del pigmento se había fijado 0,9% de manganeso en forma de fosfato de manganeso divalente, referido al pigmento empleado.

25                   Ejemplo 3:

30                   Para observar la acción estabilizadora del

328829

8 4-8-1968

tratamiento posterior con fosfato de manganeso divalente, se preparó como comparación un pigmento recubierto sólo con ácido silícico e hidróxido de aluminio:

5 El mismo pigmento de Anatasa que en los Ejemplos 1 y 2 fue empastado con agua, molido en húmedo y clasificado, tal como se describe en el ejemplo 1, y la suspensión fué mezclada con solución de metasilicato de sodio y solución de sulfato de aluminio. Después la suspensión fué llevada con solución diluida de amoniaco a un  
10 valor de pH de 8,1. Después de un nuevo período de agitación de 30 minutos, se midió el valor de pH; había variado solo de forma no esencial. La suspensión fué filtrada y el pigmento fué lavado con agua desalinizada y fué secado en una estufa calentada durante 15 horas a 120°C. Subsiguientemente el pigmento fué molido en un molino de  
15 chorro.

Los pigmentos obtenidos según los ejemplos 1 a 3 fueron empleados de manera de por sí conocida como agentes de mateado en la preparación de fibras de  
20 nylon, 6. Las fibras fueron ensayadas en una máquina de rotura en cuanto a su resistencia a la rotura. Estas fueron bobinadas después sobre tarjetas e iluminadas durante 14 días ininterrumpidamente en un aparato de ensayo para la estabilidad a la luz con una lámpara de xenón.  
25 Subsiguientemente a la iluminación se midió de nuevo la resistencia a la rotura. Se recurrió a la relación de la resistencia a la rotura después de la iluminación a la resistencia a la rotura antes de la iluminación, multiplicada por cien, (la denominada resistencia residual)  
30 para juzgar sobre la estabilidad a la luz de las fibras



y se evaluó según una escala puntual con los puntos 1 a 10. El punto 1 significaba una excelente resistencia residual y el punto 10 una muy mala resistencia residual.

- 5) En una primera serie de ensayos se compararon entre sí fibras de nylon 6, que contenían, 1,8 % del pigmento preparado según el ejemplo 1 (muestra d) o según el ejemplo 3 (muestra B). Además, como comparación se recurrió a una fibra de nylon 6 (muestra C), que igual que la muestra B contenía 1,8 % de pigmento según el ejemplo 3, pero en la que de forma conocida, separadamente del pigmento y en forma de una solución de un complejo de polifosfato de manganeso se había añadido además a la caprolactama antes de la polimerización la misma cantidad de manganeso que tenía la muestra D (45 ppm.). Además como comparación se recurrió también a una fibra de nylon 6 no mateada (muestra A).
- 10
- 15

Los resultados del ensayo están representados en la tabla 1.

| Muestra | Mateado con 1,8% de pigmento según el ejemplo. | Tratamiento posterior del pigmento con   | Adición del compuesto de Mn a la caprolactama | Valoración de la resistencia residual. |
|---------|--|--|---|--|
| A       | -  | -  | -   | 6                                      |
| B       | 3  | 0,9 % SiO <sub>2</sub><br>1,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | -   | 7                                      |
| C       | 3  | 0,9 % SiO <sub>2</sub><br>1,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 45 ppm  | 3                                      |
| D       | 1  | 0,9 % SiO <sub>2</sub><br>1,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>0,25 % Mn<br>(como fosfato de manganeso divalente) | -   | 1 a 2                                  |

328829



A partir de los datos indicados en la tabla 1 se desprende lo siguiente:

5 Mediante el mateado de unas fibras de nylon 6 con un pigmento de Anatasa, recubierto solamente de manera de por si conocida con ácido silícico e hidróxido de aluminio, apareció un empeoramiento de la estabilidad a la luz ya de por si sólo moderada (muestra B en comparación con la muestra A). Por adición separada de manganeso a la caprolactama antes de la polimerización se mejora  
10 en efecto la estabilidad a la luz (muestra C), pero aquí aparecen dificultades por la dosificación separada del compuesto de manganeso y por la formación de aglomerados en la dispersión del pigmento. Por empleo de pigmento de Anatasa tratado posteriormente según el invento con fosfato de manganeso divalente (muestra D) no solamente se  
15 evitan las dificultades ultimamente citadas, sinó que aparece además una nueva mejora esencial de la estabilidad a la luz de las fibras.

20 En una segunda serie de ensayos se compararon entre si fibras de nylon que contenían 0,3% de los pigmentos preparados según el ejemplo 2 (muestra H) y según el ejemplo 3 (muestra F). Además se recurrió como comparación a una fibra de nylon 6, que también contenía 0,3% de pigmento según el ejemplo 3, pero en la que  
25 además se había añadido a la caprolactama antes de la polimerización separadamente del pigmento, aproximadamente la misma cantidad de manganeso que tenía la muestra H (30 p.p.m.), en forma de una solución de un complejo de polifosfato de manganeso (muestra G); además como comparación se ensayó también una fibra no mateada (muestra  
30

328829 1088



E).

Los resultados se encuentran en la tabla 2.

TABLA 2

| Muestra | Mateado con 0,3 % de pigmento según el ejemplo | Tratamiento posterior del pigmento con  | Adición del compuesto de Mn a la caprolactama | Valoración de la resistencia residual |
|---------|--|---|---|---------------------------------------|
| E       | -  | -   | -   | 6                                     |
| F       | 3  | 0,9 % SiO <sub>2</sub><br>1,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -   | 7                                     |
| G       | 3  | 0,9 % SiO <sub>2</sub><br>1,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 30 ppm  | 2                                     |
| H       | 2  | 0,9 % SiO <sub>2</sub><br>1,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>0,9 % Mn<br>(como fosfato de manganeso divalente) | -   | 1 a 2                                 |

5 También aquí resultó lo mismo que en la primera serie de ensayos, Mediante un mateado con un pigmento de Atanasa, que estaba recubierto solo con ácido silícico e hidróxido de aluminio, apareció un empeoramiento de la estabilidad a la luz de la fibra de nylon 6 (compárese muestra F con muestra E). Una adición separada de un compuesto de manganeso a la caprolactama antes de la polimerización produce en efecto una elevación de la estabilidad a la luz, pero hay que tener en cuenta las desventajas citadas de una adición separada de manganeso (muestra G).  
10 Si por el contrario se emplea para el mateado un pigmento

328829 8



de Anatasa tratado posteriormente con fosfato de manganeso divalente y preparado según el invento, no sólo se evitan las desventajas de una adición separada de sal de manganeso sinó que además de ésto se mejora aún más la  
5 estabilidad a la luz de la fibra de nylon 6 (muestra H).

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 5 de agosto de 1.965, bajo el Nº T. 29.162 IVa/22f, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.  
10

- 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:  
15

1.- Un procedimiento para la preparación de un pigmento de dióxido de titanio apropiado para el mateado de fibras de poliamida, caracterizado porque un pigmento de dióxido de titanio preparado de cualquier manera es sometido a un tratamiento posterior con una sal de manganeso divalente soluble en agua y ácido ortofosfórico o un ortofosfato soluble en agua y eventualmente uno o  
20 varios otros hidróxidos difícilmente solubles y no coloreados en la neutralización, u otras sales metálicas solubles en agua que forman compuestos no coloreados y difícilmente solubles, y/o un silicato soluble en agua, llevándose a cabo el tratamiento posterior mezclando en  
25 cualquier orden cualquier orden el pigmento de dióxido  
30

328829



de titanio en suspensión acuosa con la sal de manganeso  
divalente y el ácido ortofosfórico o el ortofosfato so-  
luble en agua y eventualmente con la o las otras sales  
metálicas y/o con el silicato, y eventualmente con otros  
5 compuestos solubles en agua que proporcionan aniones para  
la precipitación de los compuestos metálicos, neutrali-  
zando la mezcla después de la adición de una parte de las  
sustancias de tratamiento posterior y/o de todas las sus-  
tancias de tratamiento posterior y separando por filtra-  
10 ción el pigmento así tratado, lavándolo, secándolo y  
moliéndolo.

2.- Un procedimiento según la reivindica-  
ción 1, caracterizado porque el tratamiento posterior se  
lleva a cabo mezclando el pigmento de dióxido de titanio  
15 en suspensión acuosa primeramente con un silicato soluble  
en agua y/o una sal de aluminio soluble en agua eventual-  
mente y/o uno o varios otros hidróxidos difícilmente so-  
lubles, no coloreados en la neutralización, u otras sales  
metálicas además de las sales de manganeso divalente, so-  
20 lubles en agua que forman compuestos no coloreados y so-  
lubles difícilmente, y eventualmente además con otros com-  
puestos solubles en agua que proporcionan aniones para la  
precipitación de las sales metálicas, en cualquier orden,  
precipitando después por neutralización por lo menos par-  
25 cial, al menos una parte de los compuestos metálicos aña-  
didos y/o del silicato, en forma insoluble, sobre el pig-  
mento de dióxido de titanio y, después, caso de que no es-  
té presente todavía en forma diluída una cantidad de iones  
ortofosfato suficiente para la precipitación del manganeso,  
30 añadiendo ácido ortofosfórico o un ortofosfato soluble en

328829



agua, y finalmente añadiendo la sal de manganeso divalente soluble en agua, subsiguientemente neutralizando eventualmente la mezcla y separando por filtración el pigmento así tratado, lavándolo, secándolo y moliéndolo.

5                   3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, porque el tratamiento posterior del pigmento de dióxido de titanio tiene lugar con un silicato soluble en agua, una sal de aluminio soluble en agua, una sal de manganeso divalente soluble en agua y  
10 ácido ortofosfórico o un ortofosfato soluble en agua.

                  4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se añaden: La sal de manganeso divalente en cantidades de 0,05 a 2%, preferiblemente de 0,1 a 1%, calculado como Mn, el silicato en cantidades de  
15 0 a 5%, preferiblemente de 0,5 a 1%, calculado como SiO<sub>2</sub> y la sal de aluminio en cantidades de 0,5 a 5%, preferiblemente de 0,5 a 2%, calculada como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, referidas todas las adiciones al pigmento empleado.

                  5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el pigmento de dióxido de titanio tratado, separado por filtración y lavado es  
20 secado bajo condiciones moderadas.

                  6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la temperatura del pigmento en el secado no sube esencialmente por encima de 110°C.  
25

                  7.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el secado se lleva a cabo en un secador por pulverización.

                  8.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6 caracterizado porque el secado se lleva a  
30

3288298



cabo bajo presión disminuída.

9.- Un procedimiento para la preparación de un pigmento de dióxido de titanio apropiado para el mateado de fibras de poliamida.

5

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

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

Madrid, 18 JUN 1958

P.A.

Alberto de Elche  
F. F. F. F. F.  
*[Handwritten signature]*

10

fb.

*M. G.*