

350985

P.- 37.571

Case Nº 231

Memoria descriptiva

26 MAR 1968



para solicitar Patente de Invención en España **por 20 años**

a nombre de BRITISH TITAN PRODUCTS COMPANY LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Billingham, County Durham, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR DIOXIDO DE TITANIO FIG-
MENTARIO"(Clase Internacional CC9c CO1g)

22.3.1968



Este invento se refiere a la producción de pigmentos, particularmente a pigmentos de dióxido de titanio que tienen un recubrimiento adherente a las partículas de pigmento, y a composiciones de recubrimiento que incorporan dichos pigmentos.

De acuerdo con el presente invento, un procedimiento de producir dióxido de titanio pigmentario, que comprende depositar sobre partículas de dióxido de titanio, en una dispersión acuosa, un recubrimiento de óxido de silicio hidratado y un óxido de aluminio hidratado, siendo depositado el último a partir de una solución acuosa de un aluminato de metal alcalino, siendo tales las proporciones de los óxidos hidratados depositados que después de la separación y el secado del dióxido de titanio tratado, el recubrimiento adherido a las partículas de dióxido de titanio contiene el óxido de silicio hidratado, expresado en forma de SiO_2 , en una cantidad entre 60 y 90% en moles y el óxido de aluminio hidratado, expresado en forma de Al_2O_3 , en una cantidad de 40 a 10% en moles del recubrimiento total, y siendo tal la cantidad de dicho recubrimiento que contiene de 9 a 15% en peso de SiO_2 , basado en el peso de dióxido de titanio no recubierto.

El presente invento incluye también pigmentos producidos por el procedimiento del párrafo inmediatamente precedente y composiciones de recubrimiento, particularmente pinturas en emulsión acuosas, que contienen las partículas de dióxido de titanio recubiertas en calidad de pigmento.

El dióxido de titanio pigmentario del presen-



te invento tendrá un tamaño medio de partículas dentro del margen de 0,15 a 0,5 micras, particularmente en el margen de 0,2 a 0,3 micras. Preferiblemente las partículas deberán contener de 90 a 99,5% en peso de rutilo TiO_2 con relación al contenido total de TiO_2 .

El procedimiento del presente invento implica generalmente la deposición, sobre partículas de dióxido de titanio, de un recubrimiento que comprende un óxido de aluminio hidratado, el último de los cuales es depositado sobre ellas desde una solución acuosa de un aluminio de metal alcalino. Las partículas de dióxido de titanio que han de ser tratadas de esta manera pueden ser preparadas por el procedimiento bien conocido del "sulfato" que implica, dicho brevemente, tomar un mineral que contiene dióxido de titanio, disolver en ácido sulfúrico, clarificar el líquido resultante, la hidrólisis del líquido y la calcinación del dióxido de titanio precipitado. Subsiguientemente a la calcinación, el desarrollo de las propiedades de pigmento implican usualmente moler el dióxido de titanio y recubrir el pigmento molido para desarrollar las propiedades deseadas. En esta memoria, el dióxido de titanio que es recubierto por el procedimiento del invento puede ser el dióxido de titanio preparado después de la etapa de molienda. El dióxido de titanio preparado por el procedimiento del "sulfato" puede estar en la forma de anatasa o en la forma de rutilo, y preferiblemente está en la forma de rutilo. Alternativamente el dióxido de titanio puede ser preparado por la oxidación en fase vapor de un tetrahalogenuro de titanio tal como tetra-



cloruro de titanio, y cuando se utiliza esta forma de dióxido de titanio, el producto está predominantemente en la forma de rutilo.

Usualmente, las partículas de dióxido de titanio serán de constitución normal pero, si se desea, se puede utilizar un pigmento de dióxido de titanio en el cual al menos algunas de las partículas de dióxido de titanio tengan una forma irregular, por ejemplo acicular, es decir partículas de longitud y anchura diferentes. Si se desea, la proporción de longitud a anchura puede ser hasta 8:1. Tales pigmentos aciculares pueden ser producidos añadiendo al dióxido de titanio, antes de la calcinación, un manantial de sodio y, si se desea, alúmina o un silicato, o ambas cosas. El manantial de sodio puede ser sulfato de sodio, carbonato de sodio o hidróxido de sodio, por ejemplo. Típicamente, el manantial de sodio puede estar presente en una cantidad entre 0,5 y 2% en peso, expresada en forma de Na_2O , con relación al dióxido de titanio, y la alúmina puede estar presente en una cantidad hasta de 0,5% en peso del dióxido de titanio. El silicato puede reemplazar a la alúmina si se desea, o puede estar presente además de una cantidad de alúmina. Adicionalmente, puede estar presente un manantial de radicales fosfato, tal como fosfato monoamónico.

Alternativamente se pueden preparar pigmentos de dióxido de titanio aciculares mezclando una suspensión coloidal acuosa de partículas de siembra formadoras de núcleos de dióxido de titanio con una solución ácida de cloruro de titanio, calentando dicha mezcla para



5 hidrolizar el cloruro de titanio allí presente, y precipitando el titanio en forma de dióxido de titanio y, después de separar el dióxido de titanio desde la mezcla de reacción, calcinando el precipitado a una temperatura desde 700 a 900°C para preparar dióxido de titanio acicular.

10 Los pigmentos de dióxido de titanio acicular, recubiertos de acuerdo con el procedimiento del presente invento, tienen una opacidad sustancialmente mejorada cuando se utilizan en composiciones de recubrimiento.

15 El recubrimiento depositado de acuerdo con el procedimiento del presente invento es depositado usualmente a partir de una solución que contiene un silicato soluble en agua y un aluminato soluble en agua que dan lugar a los óxidos de silicio y aluminio hidratados, que son depositados sobre las partículas de pigmento. Se puede emplear cualquier tipo de silicato soluble en agua, aunque más usualmente éste será un silicato de metal alcalino tal como silicato de sodio y el aluminato utilizado es un aluminato de metal alcalino tal como aluminato de sodio.

20

25 En trabajo, el dióxido de titanio, en la forma de una suspensión o dispersión acuosa obtenida de las etapas de molienda e hidroclasificación, tiene añadidos usualmente al mismo el silicato soluble y el aluminato soluble en agua. El silicato y el aluminato pueden ser añadidos conjuntamente a la suspensión, o separadamente en cualquier orden, pero preferiblemente el aluminato soluble en agua es añadido a la suspensión

30



5 en primer lugar, seguido por el silicato. Si se desea el aluminato puede ser generado "in situ" en la suspensión de dióxido de titanio, y esto se puede efectuar añadiendo primeramente una sal soluble en agua de aluminio, tal como sulfato de aluminio, seguido por un álcali fuerte tal como hidróxido de sodio en una cantidad suficiente para elevar el pH hasta un valor no menor de 10 para formar el aluminato, y añadiendo después un silicato soluble en agua a la suspensión. Alternativa-
10 mente, el álcali fuerte puede ser añadido primeramente seguido por la sal de aluminio soluble. El aluminato puede ser añadido, en forma de un sólido o en forma de una solución acuosa, a la suspensión de dióxido de ti-
tanio.

15 Después de la adición de los reaccionantes de recubrimiento a la suspensión de dióxido de titanio, ésta es agitada vigorosamente durante un período de al menos media hora a una temperatura de usualmente aproximadamente 40°C. Después que la suspensión, en mezcla
20 con los reaccionantes de recubrimiento, ha sido agitada durante el período de tiempo requerido, se añade un ácido mineral a la mezcla, usualmente, para reducir el pH hasta un valor de aproximadamente 4 a 6, lo cual asegura que el pigmento final envasado tendrá un pH de 7
25 a 8,5. Después de la adición del ácido mineral, que puede ser, por ejemplo, ácido sulfúrico, la mezcla es agitada usualmente durante un período de tiempo adicional, preferiblemente no menor de media hora y usualmente a una temperatura bastante mayor que la empleada durante
30 el tratamiento de suspensión de pigmento con la solución



mixta de silicato y aluminato. Convenientemente, la temperatura que es mantenida durante el tratamiento con el ácido mineral puede ser de aproximadamente 50°C y ésta puede ser mantenida por utilización de vapor de agua o de serpentines de caldeo.

Las cantidades de silicatos y aluminatos solubles en agua añadidos a la suspensión de pigmento son tales que dan la composición de recubrimiento deseada, en la cantidad deseada sobre el pigmento.

Tal como se ha indicado anteriormente, la práctica convencional consiste en moler el dióxido de titanio calcinado antes del recubrimiento. Esto se puede efectuar en la presencia de agente dispersante que puede ser un silicato soluble en agua, por ejemplo un silicato de metal alcalino, y si se emplea dicho silicato como agente dispersante antes del recubrimiento de las partículas de dióxido de titanio de acuerdo con el presente invento, entonces la cantidad de silicato empleado como agente dispersante durante la etapa de molienda deberá ser considerada que es silicato de recubrimiento para los fines del presente invento, y correspondientemente se puede efectuar el ajuste de la cantidad de silicato añadido como reaccionante del recubrimiento, durante el subsiguiente procedimiento de recubrimiento.

Al completarse la etapa de recubrimiento, las partículas de pigmento, que tienen el recubrimiento adherido de óxido de silicio hidratado y de óxido de aluminio hidratado, son filtradas desde la suspensión acuosa y son secadas. Si es necesario, se puede añadir un agente



floculante a la suspensión acuosa antes de la filtra-
ción, siendo un agente típico el sulfato de magnesio
en una cantidad hasta de 0,25% en peso expresada en
forma de MgO, basada en el contenido de TiO₂. Las par-
tículas de pigmento recubiertas pueden ser sometidas
entonces a un procedimiento de molienda adicional, por
ejemplo en un molino con energía de fluido y esto se
puede efectuar una o dos veces según las propiedades
particulares deseadas para el pigmento final. Además,
esta molienda se puede efectuar en la presencia de un
reaccionante orgánico que tiene la propiedad de confe-
rir al pigmento una humectabilidad aumentada con agua,
y reaccionantes típicos para este fin son polioles,
tales como pentaeritrita y alcanolaminas, tales como
trietanolamina.

El pigmento producido de acuerdo con el pro-
cedimiento del presente invento es particularmente apro-
piado para utilizar en la fabricación de composiciones
de recubrimiento, particularmente de pinturas en emul-
sión acuosas, por ejemplo las que contienen una con-
centración en volumen de pigmento dentro del margen de
35 a 80%. La utilización del pigmento en una concentra-
ción en volumen de pigmento tan alta confiere a la pin-
tura en emulsión acuosa resultante un rendimiento mejo-
rado, comparado con los pigmentos convencionales de dió-
xido de titanio. El aglutinante empleado en las pinturas
en emulsión puede ser cualquiera de los aglutinantes
convencionales formadores de película, tales como polí-
meros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos
alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de carbono, tales



5 como acetato de vinilo; polímeros de ésteres de alcohol de ácidos acrílicos o metacrílicos que contienen 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alcohol, tales como acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, propilo, o butilo; polímeros o copolímeros de acrilonitrilo; polímeros o copolímeros de cloruro de vinilideno; polímeros estireno o butadieno o copolímeros de estas sustancias; copolímeros de estireno o butadieno y diésteres de los ácidos maléico o fumárico, o terpolímeros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos con acrilatos de alcohol o metacrilatos de alcohol y un ácido monocarboxílico insaturado, tal como un copolímero de acetato de vinilo, metacrilato de metilo y ácido acrílico.

15 El pigmento recubierto de acuerdo con el presente invento también puede ser utilizado en la fabricación de pinturas "mates" y pinturas oleoresinosas.

20 Los pigmentos recubiertos tienen un poder cubriente u opacidad y un poder tintóreo muy altos, y una reactividad muy baja con el medio de pintura, particularmente en pinturas en emulsión acuosas lo cual asegura un grado muy bajo de espesamiento de la pintura al reposar.

25 El invento está ilustrado en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1.- Se preparó una suspensión de dióxido de titanio rutilo calcinado que contenía 700 g por litro de titanio, y silicato de sodio en una cantidad



equivalente a la que contiene 0,15% de dióxido de silicio basado en el peso de dióxido de titanio. La suspensión fue molida en un molino de arena durante 60 minutos y, después de moler, fue diluída de manera que
5 contenía 249 g por litro de dióxido de titanio.

Dos muestras separadas de tres litros de la suspensión fueron colocadas en recipientes de mezcla separados equipados con agitadores y medios para calentar las suspensiones hasta una temperatura de 40°C. A uno
10 de estos recipientes que contenían 3 litros de suspensión, se añadieron 28,5 ml de una solución que contenía 459 g por litro de aluminato de sodio al mismo tiempo que se agitaba vigorosamente, seguido por 691 ml de una
15 solución que contenía 100 g por litro de silicato de sodio. La mezcla fue agitada durante media hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura en 40°C y después se elevó la temperatura hasta 50°C y se añadieron
20 190 ml de ácido sulfúrico (al 10%). Esto redujo el pH de la mezcla hasta 5,2 y se continuó la agitación a esta temperatura superior durante media hora adicional. Esta suspensión de pigmento (A) tratada fue filtrada después y el pigmento fue lavado. El pigmento lavado fue
tratado entonces con trietanolamina en una cantidad de 0,3% en peso basado en el peso de dióxido de titanio.

25 La segunda muestra de 3 litros fue tratada de manera similar pero empleando 33,5 ml de la solución de aluminato de sodio, 817 ml de la solución de silicato de sodio y 320 ml del ácido sulfúrico, para dar una suspensión de pigmento (B). Esta fue entonces filtrada, lavada
30 y tratada con la trietanolamina.



Los dos pigmentos A y B así obtenidos fueron entonces secados y molidos en un molino con energía de fluido.

5 El pigmento A tenía un recubrimiento que consistía en un óxido de silicio hidratado y en un óxido de aluminio hidratado y la cantidad de óxido de silicio hidratado, expresada en forma de SiO_2 , era de 9,25% en peso y la cantidad de óxido de aluminio hidratado, expresada en forma de Al_2O_3 era de 1,75, ambas basadas en el peso de dióxido de titanio.

10 El pigmento B también tenía un recubrimiento de un óxido de silicio hidratado y de un óxido de aluminio hidratado, la cantidad de óxido de silicio hidratado, expresado en forma de SiO_2 , era de 10,94% en peso y la cantidad de óxido de aluminio hidratado, expresada en forma de Al_2O_3 , era de 2,06% en peso, estando basadas ambas en el peso de dióxido de titanio.

20 Cada pigmento A y B tratado fue utilizado para preparar pinturas en emulsión superblancas de acuerdo con las siguientes formulaciones:

	<u>% en peso</u>
Pigmento A ó B	30,0
Carbonato de Calcio	5,4
Silicato de Aluminio	2,7
25 Hexametáfosfato de sodio (solución al 5%)	3,1
Hidroetilcelulosa (solución al 3%)	12,7
Agua	18,9
Acetato de butil carbitol	0,3
Agente de conservación de fenilmercurio	0,1
30 Late de copolímero de acetato de vinilo y acrílico (55% de sólidos)	26,8



La pintura preparada tenía una concentración en volumen de pigmento de 48% y un contenido de sólidos de 53%. La pintura tenía un acabado blanco puro y un alto grado de brillo. La utilización del pigmento A o B hace posible que se preparen pinturas de acuerdo con la anterior formulación que tengan un mayor grado de opacidad y una menor reactividad que las pinturas preparadas utilizando el dióxido de titanio que tenía un recubrimiento convencional, basado en el dióxido de titanio, un óxido de aluminio hidratado y un óxido de silicio hidratado.

Ejemplo 2.- Se preparó una suspensión de dióxido de titanio rutilo calcinado que contenía 700 g por litro de dióxido de titanio y silicato de sodio en una cantidad equivalente a la que contenía 1% de dióxido de silicio basado en el peso de dióxido de titanio. La suspensión fue molida en un molino de arena durante 60 minutos y, después de moler, fue diluída de manera que contenía 241,8 g por litro de dióxido de titanio.

Dos muestras separadas de 3 litros de la suspensión fueron colocadas en recipientes de mezcla separados equipados con agitadores y medios para calentar las suspensiones hasta una temperatura de 40°C. A uno de estos recipientes que contenían 3 litros de suspensión se añadieron 78,8 ml de una solución que contenía 460 g por litro de aluminato de sodio, al mismo



20 1968

tiempo que se agitaba vigorosamente seguido por 725 ml de una solución que contenía 100 g por litro de silicato de sodio. La mezcla fue agitada durante media hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura a 40°C y
5 después se elevó la temperatura hasta 50°C y se añadieron 380 ml de ácido sulfúrico (al 10%). Esto redujo el pH de la mezcla hasta 5,0 y se continuó la agitación a esta temperatura superior durante una media hora adicional. Esta suspensión de pigmento (C) tratado,
10 fue después filtrada y el pigmento fue lavado.

La segunda muestra de 3 litros fue tratada de manera similar pero empleando 94,6 ml de la solución de aluminato de sodio, 871 ml de la solución de silicato de sodio y 440 ml del ácido sulfúrico, para dar una
15 suspensión de pigmento (D). Esta fue después filtrada y lavada.

Los dos pigmentos C y D así obtenidos fueron después secados y molidos en un molino con energía de fluido.

20 El pigmento C tenía un recubrimiento que consistía en un óxido de silicio hidratado y en un óxido de aluminio hidratado, y la cantidad de óxido de silicio hidratado, expresada en forma de SiO_2 , era de 10,0% en peso y la cantidad de óxido de aluminio hidratado,
25 expresada en forma de Al_2O_3 , era de 5,0% en peso, ambas basadas en el peso de dióxido de titanio.

El pigmento D también tenía un recubrimiento de un óxido de silicio hidratado y un óxido de aluminio hidratado, siendo la cantidad de óxido de silicio
30 hidratado, expresada en forma de SiO_2 , de 12,0% en peso,



y siendo la cantidad de óxido de aluminio hidratado, expresada en forma de Al_2O_3 , de 6,0% en peso, estando basadas ambas en el peso de dióxido de titanio.

5 Cada pigmento C y D tratado fue utilizado para preparar pinturas en emulsión superblancas de acuerdo con la formulación dada en el Ejemplo 1.

Las pinturas preparadas tenían propiedades muy similares a las del Ejemplo 1.

10 Ejemplo 3.- Un pigmento de dióxido de titanio que había sido preparado añadiendo a un dióxido de titanio no calcinado 0,9% en peso de sulfato de sodio, expresado en forma de Na_2O , 0,5% en peso de Al_2O_3 y 0,2% en peso de fosfato monoamónico, expresado en forma de P_2O_5 . El pigmento fue calcinado a una temperatura
.15 entre 850 y 950°C para dar un pigmento que tenía un contenido de rutilo de al menos 95% en peso expresado sobre el TiO_2 total y que tenía partículas que eran aciculares.

20 El pigmento acicular así preparado fue recubierto por el procedimiento que se describe para el pigmento C del Ejemplo 2, de manera que tenía un recubrimiento que consistía en un óxido de silicio hidratado en una cantidad de 10% en peso expresada en forma de SiO_2 , y un óxido de aluminio hidratado, expresado en forma de
25 Al_2O_3 , de 5% en peso, ambas basadas en el peso de dióxido de titanio no recubierto.

Se preparó una solución de base para molienda



mezclando los siguientes componentes hasta que se obtuvo una solución homogénea:

		<u>Cantidades en gramos</u>
	Agua	3.154
5	Solución al 5% de polimetafosfato de sodio	1.120
	5% de una solución de un dispersante de poliacrilato	1.000
	2,5% de una solución de un espesador de hidroximetilcelulosa	2.856
	Acetato de butil cellosolve	98
10	Solución de amoníaco al 10%	140
	Fungicida fenilmercuríco	14

Los porcentajes de soluciones están expresados todos en porcentajes de peso a peso.

15 122,5 g de la solución homogénea así obtenida fueron agitados con 61 g de talco que tenía un tamaño de partículas de 20 micras y 75 g de pigmento acicular. La mezcla así obtenida fue molida en un gitador de alta velocidad durante 5 minutos para formar una base de molienda.

20 77,5 g de una emulsión acuosa de un latex de copolímero de acetato de vinilo y acrílico que contenía 54% de sólidos, fueron mezclados con 207,5 g de la base de molienda y la mezcla fue agitada hasta resultar homogénea. La pintura resultante era una pintura blanca

25 que contenía una concentración en volumen de pigmento de 47%, que podía ser teñida cuando se requiriese.

Las necesidades de agua del pigmento acicular



recubierto y del pigmento C del Ejemplo 2 fueron determinadas y comparadas con un pigmento de dióxido de titanio rutilo convencional en calidad de testigo, que tenía un recubrimiento de un óxido de titanio hidratado en una cantidad de 2% expresada en forma de TiO_2 , un óxido de aluminio hidratado en una cantidad de 3% expresada en forma de Al_2O_3 y un óxido de silicio hidratado en una cantidad de 1% expresada en forma de SiO_2 . El óxido de titanio hidratado y el óxido de aluminio hidratado fueron depositados conjuntamente sobre el pigmento testigo a partir de una solución mixta de sulfato de titanilo y sulfato de aluminio. Los resultados están mostrados seguidamente:

Necesidades de agua

	<u>Punto de bola</u>	<u>Punto de fluidez</u>
Pigmento acicular	76-82	86-90
Pigmento C	47	57
Testigo	29	34

Los resultados muestran claramente la mejora obtenida utilizando el procedimiento del presente invento y la mejora adicional obtenida utilizando un pigmento de dióxido de titanio acicular.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el día 10 de Marzo de 1967, bajo el nº 11379/67 prov., 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 solicitud de Patente de Invención en España por veinte años son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento de producir dióxido de titanio pigmentario que comprende depositar, sobre partículas de dióxido de titanio en una dispersión acuosa, un recubrimiento de un óxido de silicio hidratado y un óxido de aluminio hidratado, siendo depositado el último desde una solución acuosa de un aluminato de metal alcalino, siendo tales las proporciones de los óxidos hidratados depositados que después de la separación y secado del dióxido de titanio tratado, el recubrimiento adherido a las partículas de dióxido de titanio contiene el óxido de silicio hidratado, expresado en forma de SiO_2 , en una cantidad de 60 a 90% en moles y el óxido de aluminio hidratado, expresado en forma de Al_2O_3 , en una cantidad entre 40 y 10% en moles del recubrimiento total, y siendo tal la cantidad de dicho recubrimiento que contiene de 9 a 15% en peso de SiO_2 basado en el peso de dióxido de titanio no recubierto.

10

15

20

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el dióxido de titanio tiene un tamaño medio de partículas dentro del margen de 0,2 micras a 0,3 micras.

25

22.3.1968



3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que el dióxido de titanio contiene de 90 a 99,5% en peso de TiO_2 rutilo con relación al contenido total de TiO_2 .

5 4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el recubrimiento es depositado sobre el dióxido de titanio a partir de una solución que contiene un silicato soluble en agua y un aluminato soluble en agua.

10 5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicación 4, en que el silicato soluble en agua es un silicato de metal alcalino.

15 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 5, en que el aluminato es un aluminato de metal alcalino.

20 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el dióxido de titanio que ha de ser recubierto está en la forma de una suspensión o dispersión acuosa a la que se añade el silicato soluble en agua y el aluminato soluble en agua.

25 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en que el silicato soluble en agua y el aluminato soluble en agua son añadidos conjuntamente a la suspensión.

9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en que el silicato soluble en agua y el aluminato soluble en agua son añadidos separadamente a la suspensión.

30 10.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-



quiera de las reivindicaciones 7, 8 ó 9, en que el silicato soluble en agua y el aluminato soluble en agua son añadidos a la suspensión en forma de una solución o soluciones acuosas.

5 11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en que el aluminato soluble en agua es añadido a la suspensión en forma de un sólido para formar una solución de dicho aluminato en dicha suspensión.

10 12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en que dicho aluminato soluble en agua es generado "in situ" en dicha suspensión añadiendo a dicha suspensión una sal soluble en agua de aluminio y un álcali fuerte para elevar el pH hasta un valor no menor de 10 para formar el aluminato deseado.

15 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en que un silicato soluble es añadido a la suspensión después de la generación "in situ" de dicho aluminato.

20 14.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el dióxido de titanio es agitado vigorosamente en la presencia de los reaccionantes de recubrimiento durante un período de al menos 30 minutos.

25 15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en que el ácido mineral es añadido a la suspensión agitada en una cantidad suficiente para reducir el pH de la suspensión hasta un valor de entre 4 y 6.

30 16.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-



dicación 15, en que la suspensión es agitada vigorosamente durante un período de al menos 30 minutos después de la adición del ácido mineral.

5 17.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que el dióxido de titanio, antes del recubrimiento, es molido en la presencia de un agente dispersante.

10 18.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en que el agente dispersante es un silicato soluble en agua.

19.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que al menos algunas de las partículas de dióxido de titanio que han de ser recubiertas son aciculares.

15 20.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en que las partículas que son aciculares tienen una proporción de longitud a anchura hasta de 8:1.

20 21.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que las partículas de dióxido de titanio recubiertas son separadas y secadas.

22.- Un procedimiento de producir dióxido de titanio pigmentario.

25 Tal y como se ha descrito en la memoria que an-



tecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 26 MAR 1968

P.A.

Alberto de Elzabara
Por Poder

22.3.1968

SAP/