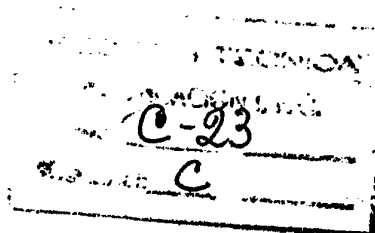


Case: pf - 15 92 917.6



369394

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



por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE REVESTIMIENTOS UNIFORMES DE DIOXIDO DE TITANIO", a favor de la firma alemana E. MERCK AKTIENGESELLSCHAFT, residente en 61 Darmstadt 2.- Postfach 4119 (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de revestimientos de dióxido de titanio y en particular a la producción de pigmentos nacarinos mejorados.

5. Se conocen varios métodos para aplicar revestimientos de dióxido de titanio a diversas superficies, como, por ejemplo, la hidrólisis de películas de tetracloruro de titanio por medio de vapor de agua; la hidrólisis de capas de éster de ácido titánico o soluciones respectivas en disolventes orgánicos; o la evaporación de titanio metálico sobre la
- 10.



- superficie y oxidación consecutiva. Según el método utilizado, los revestimientos sirven para modificar las propiedades ópticas de los artículos revestidos, por ejemplo al cambiar el poder de reflexión o al producir colores de interferencia;
5. y asimismo sirven para obtener revestimientos resistentes o producir capas intermedias con el fin de que se pueda aplicar otros revestimientos con mayor adherencia. La base revestida puede ser cualquier substancia, como, por ejemplo, vidrio, metales o plásticos.
10. Se han producido otros revestimientos que pueden quitarse mecánicamente de las superficies revestidas, para obtener de esta manera pigmentos de dióxido de titanio, en forma de escamas, que tiene propiedades iridiscentes. También se ha propuesto combinar las propiedades pigmentarias
15. de las escamas de mica en partículas finas con las propiedades del dióxido de titanio y precipitar el pigmento sobre la mica. Un método para la producción de tales pigmentos de mica revestidos con dióxido de titanio se describe en la patente norteamericana Nº 3,087,828, relativa a composiciones nacarinas de pigmento. Según este método, escamas de
20. mica finamente divididas, en suspensión acuosa, se revisten con un hidrato de dióxido de titanio por hidrólisis de una solución sulfúrica diluida de sulfato de óxido de titanio (IV), a temperatura de ebullición.



No es posible obtener, con los métodos conocidos antes, revestimientos de dióxido de titanio muy uniformes y con espesor de la capa exactamente definido. Así pues, tan solo se obtienen pigmentos iridiscentes con pálidos
5. colores de interferencia. El espesor muy uniforme y definido, junto con grandes diferencias en los índices de refracción, son factores decisivos para la intensidad del color y el brillo o lustre. Únicamente los métodos que se realizan por la vía de la fase gaseosa dan buenos resultados; pero técnica-
10. mente son difíciles y económicamente no resultan atractivos.

Objeto principal de este invento es por lo tanto proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado para la producción de revestimientos de dióxido de titanio.

Otro objeto es proporcionar nuevas composiciones de revestimiento para depositar dióxido de titanio en espesor muy uniforme y definido. Otro objeto todavía es proporcionar pigmentos nacarinos mejorados y un método mejorado para prepararlos.
15.

Con el ulterior estudio de la descripción y de las reivindicaciones, resultarán evidentes otros objetos y ventajas de este invento.
20.

Dichos objetos se logran por el descubrimiento de que la hidrólisis de soluciones ácidoacuosas diluidas de sal de titanio conduce, en condiciones perfectamente específicas y minuciosamente mantenidas, a revestimientos muy uniformes de
25.



hidratos de dióxido de titanio sobre una amplia variedad de superficies.

Es esencial que se evite el exceso de sal de titanio. El método de revestimiento según este invento

5. elimina el suministro excesivo de sal de titanio e impide casi por completo que las partículas libres de dióxido de titanio hidratado que no se adhieren a la superficie de mica se hallen presentes en la suspensión. En vez de eso, el dióxido de titanio hidratado forma exclusivamente depósitos homogéneos y amorfos de espesor de capa igual y uniforme sobre la superficie que ha de revestirse. Este objeto se consigue añadiendo por unidad de tiempo únicamente la cantidad de sal de titanio para hidrólisis requerida por la depositación uniforme de la capa de TiO_2 hidratado y absorbida por la superficie de mica disponible por unidad de tiempo. El pigmento acabado no contiene por lo tanto partículas de dióxido de titanio hidratado que no se adhieran a la superficie de mica. Por el contrario, está constituido exclusivamente por plaquitas (de preferencia, plaquitas de mica) revestidas de una capa lisa y uniforme de dióxido de titanio hidratado.
10. Esta capa homogénea no contiene partículas groseras de TiO_2 hidratado ni están depositadas sobre su superficie partículas groseras de TiO_2 hidratado. Estas últimas aglomeraciones no homogéneas de dióxido de titanio hidratado reducirían el lustre y mermarían el desarrollo uniforme de los co-
- 15.
- 20.
- 25.



5. lores de interferencia de la misma manera que el TiO_2 hidratado no depositado. El pigmento revestido resultante tiene una superficie que corresponde de manera óptima a la superficie lisa que ha de revestirse, por ejemplo plaquitas de mica.
10. Este efecto se logra en grado óptimo efectuando la hidrólisis a temperatura completamente constante y con índices de pH constantes. El pH constante se mantiene por adición de una sustancia básica, de preferencia una solución de hidróxido de metal alcalino, como por ejemplo NaOH.
15. Una de las características peculiares y más importantes de este invento es el regimen de carga de la sal de titanio en moles por minuto y por metro cuadrado de superficie que ha de revestirse. El procedimiento de este invento evita el uso de una fase gaseosa, lo mismo que la utilización de dispositivos mecánicos complicados. Según este invento, no se emplean disolventes orgánicos ni sustancias inorgánicas corrosivas, sino que el método se lleva a cabo simplemente en medio acuoso debilmente ácido, con lo que ya no resulta necesario emplear para el recipiente un material especialmente elegido por la resistencia a corrosión, de una parte, ni utilizar medidas de seguridad a causa de la inflamabilidad de los disolventes orgánicos, de otra.
20. Revestimientos de dióxido de titanio con las
25. excelentes propiedades que se desean pueden producirse unicamente si se relacionan ajustadamente durante el proceso de



fabricación toda una serie de factores. Por lo tanto, un aspecto de este invento reside en la estricta correlación de las variables del procedimiento, lo que, a su vez, conduce a productos finales de una excelencia inesperada.

5. El procedimiento que da tan excelentes propiedades consiste en añadir a una suspensión acuosa de materiales que han de revestirse, suspensión que tiene una temperatura de 50 a 100°C aproximadamente y un pH entre 0,5 a 5,0, una primera corriente de una solución acuosa 0,001 a 5 molar
10. de una sal de titanio que contiene ácido libre correspondiente a una normalidad de 0,002 a 3 y, al mismo tiempo una base acuosa 1 a 10 normal de metal alcalino o hidróxido amoníaco o amoníaco gaseoso. El régimen de carga de la base se mantiene de modo que sea justamente capaz de neutralizar el
15. ácido contenido en la solución de sal de titanio, así como el ácido producido durante la reacción. El régimen de carga de la sal de titanio se mantiene en el orden de magnitud de 0,01 a $20 \cdot 10^{-5}$ moles aproximadamente de sal de titanio por minuto y por metro cuadrado de superficie que ha de revestirse.
- 20.

- De acuerdo con el invento, la hidrólisis se realiza en soluciones acuosas, a temperatura entre 50 y 100°C y preferentemente entre 70 y 80°C. En este hidrólisis debe tenerse cuidado de que la cantidad de sal de titanio (o respectivamente la cantidad de hidrato de dióxido de titanio
- 25.



producido de aquella) que se alimente durante cierta unidad de tiempo sea conmensurada con la superficie que ha de revestirse, es decir, que sea en esencia completamente absorbida por la superficie y no permanezca en suspensión libre en el líquido de reacción. Cuando se emplea una sal de titanio con valencia inferior a IV (como las sales de titanio III), es necesario efectuar el procedimiento con el uso simultáneo de un agente oxidante.

10. De conveniencia, la hidrólisis se efectúa de modo que los artículos de las sustancias que han de revestirse se introduzcan en el agua de modo que formen una suspensión o, en el caso de los artículos, estén suspendidos desde arriba. Después de calentar la suspensión hasta la temperatura necesaria (unos 50 a 100°C), se alimenta una solución acuosa diluida, 0,001 a 5 molar, de sal de titanio, con agitación y preferentemente por debajo del nivel del líquido.
15. De preferencia, la concentración molar se halla entre 0,2 y 2. Las soluciones salinas tienen un contenido de ácido libre que corresponde a una normalidad de 0,002 a 3, y preferentemente de 0,2 a 2,0. Al mismo tiempo, se alimenta a la suspensión una base acuosa diluida o amoníaco gaseoso. Esta base es necesaria para neutralizar tanto el ácido contenido en la solución de sal de titanio como el ácido que se produce continuamente durante la hidrólisis.

20. La solución de sal de titanio, así como la base,
- 25.



se alimentan preferentemente por medio de dispositivos medidores apropiados. Los dispositivos medidores apropiados incluyen, por ejemplo, bombas proporcionantes y rotámetros.

- Cuando se usan soluciones de sal de titanio trivalente, se requiere complementariamente una oxidación. El agente oxidante preferido es el oxígeno, más particularmente en forma de aire, y la cantidad necesaria se toma del aire en la interfaz aire/líquido, de preferencia sometiendo simplemente la suspensión a agitación intensa. También es posible hacer burbujear una corriente de aire a través del líquido de la suspensión. Sales de titanio trivalente apropiadas son las solubles en agua (es decir, a lo menos en solución ácidoacuosa), de preferencia las de ácidos fuertes y particularmente el cloruro, el bromuro o el sulfato de titanio trivalente. Sales de titanio tetravalente apropiadas son el cloruro o el bromuro o el sulfato de titanilo. La porción aniónica de las sales carece prácticamente de importancia.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como base acuosa, son particularmente útiles las soluciones de hidróxido de metal alcalino y se prefieren en especial las de hidróxido sódico o hidróxido potásico o amónico. Se usan apropiadamente soluciones de la base 0,025 a 10 normales, y preferentemente 1 a 10 normales. La cantidad de base diluida que se alimenta por unidad de tiempo puede variarse dentro de límites estrictos sin suscitar productos
- 20.
- 25.



secundarios indeseados. Se ha descubierto que los índices de pH en el intervalo de 0,5 a 5,0, y particularmente entre 1,5 y 2,5, son particularmente aptos para la producción de buenos revestimientos.

5. Para mantener este índice pH, se pueden añadir sustancias de tampón, si deseado. Se pueden aplicar, todas las sustancias de tampón usualmente empleadas para este recinto pH, como tampónes de fosfato, acetato, citrato o glicocolo.
10. Según el procedimiento de este invento, es pues posible suministrar a las superficies que han de revestirse tan solo la sal de titanio suficiente por unidad de tiempo para que todo el hidróxido de titanio o hidrato de dióxido de titanio pueda depositarse en la superficie sin que se produzcan productos secundarios móviles en la suspensión.
15. Es obvio que variando la concentración de la solución empleada de sal de titanio o del regimen de alimentación se efectua a la otra variable y que ambas variables afectan en cierto grado a la proporción requerida de dióxido de titanio o de dióxido de titanio hidratado para saturar la superficie del material de base.
20. Las cantidades de sal de titanio que se usan por minuto son del orden de 0,01 a 20×10^{-5} moles de sal de titanio por metro cuadrado de superficie que ha de revestirse.
- 25.

La reacción puede variarse ampliamente respecto



al tiempo según la solución de sal de titanio que se use y los materiales que hayan de revestirse. Como es lógico, las cantidades empleadas pueden desempeñar también un papel importante. Por ejemplo, es posible obtener un revestimiento sobre ciertos soportes al cabo de 1 a 4 horas aproximadamente (por ejemplo, en el caso de sulfato de bario), mientras que se necesitan períodos considerablemente más largos (hasta de varios días) en el caso de otros materiales de soporte.

- 5.
10. Según el procedimiento de este invento se producen revestimientos de dióxido de titanio hidratado. Estos revestimientos se deshidratan total o parcialmente con solo dejarlos reposar al aire o mediante secado forzado. Cuanto más altas sean las temperaturas que se elijan para la operación de secado (por ejemplo, cuanto se revienen los materiales revestidos), tanto menos agua se halla en el revestimiento y tanto más aparecen en el diagrama de rayos X las líneas de anatasa. Si el secado se efectúa a temperaturas elevadas, pueden observarse además las líneas del rutilo en el diagrama de rayos X.
- 15.
- 20.

En virtud de este invento pueden revestirse con capas de dióxido de titanio o de dióxido de titanio hidratado los más diversos materiales, en las formas más variadas. Las sustancias que han de revestirse, sin embargo no deben disolverse ni descomponerse con facilidad en el medio de suspensión debilmente ácido a temperaturas de unos 50 a unos 100°C. Aparte de la desaparición de la superficie que se ha de revestir, el desprendimiento de iones extraños o moléculas extrañas en el seno del medio de reacción obsta-

25.



culizaría la operación de revestimiento.

- Ejemplos de sustancias que puede revestirse sin dificultad son los minerales (por ejemplo, la mica o el grafito), el vidrio, los plásticos, los metales u
5. otros productos orgánicos o inorgánicos naturales o artificiales (como, por ejemplo, el sulfato de bario) o también sustancias luminiscentes, como el tungstato cálcico, los silicatos de zinc que se han activado por medio de manganeso, los silicatos de cadmio o los boratos de cadmio,
10. o asimismo los halofosfatos de calcio que se han activado por medio de manganeso, antimonio o cerio.

- También es posible según este invento revestir con dióxido de titanio superficies continuas mayores. En este aspecto, se prefiere incluir los respectivos cuerpos
15. en una suspensión de material finamente dividido, de composición igual o diferente, que luego se reviste asimismo de dióxido de titanio, de modo que toda la zona superficial disponible para la depositación basta para evitar la presencia prolongada de núcleos libres de dióxido de titanio
20. hidratado en el líquido de suspensión. Por ejemplo, si se desea revestir placas de vidrio grandes con dióxido de titanio según este invento, se recomienda incluir estas placas de vidrio en una suspensión de escamas de mica o escamas o perlitas de vidrio.

25. De acuerdo con este invento se obtienen productos



- revestidos con dióxido de titanio o hidrato de dióxido de titanio que sobresalen particularmente por la uniformidad del revestimiento. Los materiales revestidos tienen así todas las propiedades mejoradas inherentes a dichos revestimientos uniformes de dióxido de titanio o de hidrato de dióxido de titanio, como buena reflexión, claridad, transparencia, resistencia a la corrosión y colores de interferencia puros. Hasta ahora, materiales así revestidos no podían obtenerse con la calidad y el brillo de colores que pueden lograrse por primera vez por medio del procedimiento de este invento.

5. Especialmente de mica revestida con dióxido de titanio pueden obtenerse, según este invento, pigmentos nacarinos de cualquier color que se desee, pues el color de interferencia resultante depende tan solo del espesor de la película. Es deseable que los pigmentos fotosensibles obtenidos según este invento se estabilicen por calcinación a temperaturas del orden de 700 a 1000°C, y preferentemente de 900 a 1000°C.

10. También es posible depositar una segunda capa de óxidos metálicos encima de una capa de dióxido de titanio o mezclada con ésta. Pueden lograrse cambios en los efectos de color especialmente por medio de los óxidos que tienen colores inherentes, como el óxido de hierro, el óxido de níquel, el óxido de cobalto, el óxido de cromo,



etc. Estos óxidos complementarios pueden contribuir también con su color inherente, junto con el color de interferencia, dando por resultado efectos de color de particular belleza.

5. Los pigmentos revestidos que se obtienen según este invento pueden dispersarse con facilidad en cualquier vehículo de los que suelen usarse para tales fines. Los colores de los pigmentos nacarios se observan de la mejor manera esparciendo los pigmentos en una película delgada, por ejemplo en plásticos.

10. Sin más elaboración, un experto en la materia puede, utilizando la descripción anterior, aprovechar este invento en toda su extensión. Las modalidades específicas preferidas que a continuación se exponen deben, por lo tanto, entenderse como meramente ilustrativas, sin que limiten en ningún aspecto el resto de la descripción ni las reivindicaciones.

15. Los ejemplos que siguen pueden repetirse con resultado igualmente bueno substituyendo los reactivos genérica y específicamente descritos y las condiciones operativas de este invento por los reactivos y las condiciones que se han utilizado en los ejemplos anteriores.

20. A partir de la descripción que antecede, un experto en la materia puede determinar con facilidad las características esenciales de este invento y, sin salirse
- 25.



- del espíritu ni del alcance de éste, puede introducir diversos cambios y modificaciones para adaptar el invento a diversos usos y diversas condiciones. En consecuencia, se entiende que tales cambios y modificaciones se hallan propia y justamente dentro del pleno alcance de equivalencia de las reivindicaciones que seguirán.
- 5.

EJEMPLO 1

- Se suspenden en 1 litro de agua 10 g de mica, del tipo comercial ORS, molida en húmedo para proporcionar una zona superficial de $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$, según determina el método BET. La suspensión tiene pH de 6,8 y se calienta a 74°C , agitando. Durante la operación de revestimiento, se hace pasar por la suspensión, a través de una frita de vidrio, una corriente suave de aire. Por medio de una bomba medidora se alimenta debajo del nivel del líquido, a la velocidad de 225 cc/hora, una solución de 0,0324 molar de cloruro de titanio III, que tiene 0,118 N de ácido clorhídrico. Cuando el pH ha descendido a 2,3, se alimenta a la suspensión solución acuosa 0,22 normal de hidróxido sódico, con una segunda bomba medidora, para mantener dicho índice de pH. El revestimiento progresivo de la superficie de mica con el hidrato de dióxido de titanio puede observarse por los colores de interferencia de Newton que aparecen. La iridiscencia de las escamas de mica en la suspensión, que es débil al principio del experimento, se vuelve más intensa a medida que el experimento progresa. Partiendo de un
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



azul gris claro, se pasa por las fases de color conocidas, que puede seguirse tomando muestras y examinándolas visualmente (por ejemplo, en un tubo de ensayo) con luz incidente.

- La modalidad de preparación que se ha descrito
5. antes se repite varias veces y la operación se termina en los colores blanco, amarillo, rojo, azul y verde. El índice final de pH se halla entre 1,9 y 1,7. La proporción del número de moles de dióxido de titanio utilizados por metro cuadrado y por minuto es, en este caso, de $5,3 \times 10^{-6}$.
 10. Después de obtenida la tonalidad de color deseada, se filtra la suspensión, se la exime del cloruro por lavado en agua caliente y se la seca a 200°C. La mitad de la sustancia así obtenida se reviene a 500°C. El diagrama de rayos X de ambos productos muestra, además de las líneas de la mica, las de la anatasa. La cantidad de solución que se requiere para lograr el color respectivo, así como la duración del proceso de revestimiento y el contenido de dióxido de titanio de los productos finales, pueden verse en la tabla que sigue
 - 15.



TABLA 1

Duración	Consumo de		% de TiO ₂ en el producto final		Color
	solución 0,0324-mo- lar de TiCl ₃ ml	NaOH 0,22- normal ml	200°C.	500°C.	
3 ^h 40'	825	805	17.8	18.4	blanco
5 ^h 25'	1213	1198	24.6	25.7	amarillo
6 ^h 15'	1405	1385	27.7	28.4	rojo
8 ^h 10'	1837	1817	34.3	34.9	azul
9 ^h 15'	2080	2060	36.8	38.2	verde

EJEMPLO 2

Se suspenden agua perlitas finas de vidrio, de unas 70 micras de diámetro y del tipo que se usa para revestimiento de las pantallas de proyección (1 kg de perlitas de vidrio por 2 litros de agua). El pH de esta suspensión es alcalino; se le hace ácido, hasta 2,5 aproximadamente, por adición de ácido clorhídrico acuoso diluido. Después de calentar hasta unos 80°C, el índice de pH vuelve a aumentar. Se prosigue la adición de ácido clorhídrico hasta que se mantiene invariable por un período de varias horas un índice determinado de pH, de 2,5.



- Luego se lavan las perlitas de vidrio y se las seca. 550 g de las perlitas de vidrio así tratadas se suspenden en 1 litro de agua. Agitando y calentando a 74°C, se alimentan a esta suspensión, con un caudal de 120 cc por hora, 680 cc de una solución 0,0324-molar de cloruro de titanio III, que titula 0,118 N de ácido clorhídrico, junto con 670 cc de una solución de hidróxido sódico 0,22 N, al caudal de 120 cc/hora, y esta alimentación se prolonga por 5 horas y 40 minutos. La proporción de TiO_2 por m^2 y por minuto es de $5,2 \times 10^{-6}$.
- 5.
- 10.

Las perlitas quedan revestidas de una capa uniforme de dióxido de titanio, que es perceptible bajo el microscopio. El poder de reflexión de las perlitas de vidrio revestidas está muy aumentado.

15. EJEMPLO 3

- Se muele en húmedo con agua, en un molino de bolas, grafito del que se usa comercialmente para la calefacción de los baños y se le pasa por un tamiz con un tamaño de mallas de 75 micras; luego se filtra y se seca.
20. 10 g del grafito así tratado se suspenden en 1 litro de agua y se calienta la suspensión a 74°C, agitando.

- A la suspensión resultante se añade, por medio de un dispositivo medidor y con un régimen de alimentación de 225 cc/hora, una solución diluida de cloruro de titanio III según los Ejemplos 1 y 2. Después de suministrar 20 cc
- 25.



- de esta solución, se alimenta por medio de un segundo dispositivo medidor y con el mismo régimen de alimentación una solución 0,22 N de hidróxido sódico. Durante el experimento se hace pasar por la suspensión una corriente débil de aire. Cuando se han consumido 1,818 cc de solución de cloruro de titanio III y 1,800 cc de solución de hidróxido sódico, se da fin al experimento. El índice de pH, una vez terminada la reacción, asciende a 2,1. El grafito se separa por filtración, se oxime de cloruro lavándolo con agua caliente y se seca a 200°C.
- 5.
- 10.

El grafito resultante presenta color bronceado; el contenido de dióxido de titanio asciende a 29,6% de TiO_2 . El líquido de la suspensión es límpido; en él no puede apreciarse presencia de titanio.

15. EJEMPLO 4

- Se suspenden en 500 cc de agua, con agitación intensa, 12,8 g de poliamida en polvo, de un tamaño medio de partículas de 10 micras aproximadamente, y se calienta a 74°C. A esta suspensión (pH 3,5) se alimenta con un régimen de 60 cc/hora, por medio de un dispositivo medidor, una solución diluida de cloruro de titanio III (según los Ejemplos 1 a 3), lo que corresponde a un caudal de alimentación de unos 5×10^{-6} moles por minuto y por metro cuadrado. Al cabo de 10 minutos se ajusta la suspensión a pH de 2,4. Se añade, con el mismo régimen de alimentación y por medio de un segundo dispositivo medidor, una solución 0,22 N de hidróxido sódico. Cuando se han consumido 420 cc
- 20.
- 25.



- de solución de cloruro de titanio III y 410 cc de solución de hidróxido sódico (a las 7 horas), la operación queda terminada. El pH final asciende a 2,4. Se separa por filtración la poliamida en polvo, se la lava con agua caliente para eximirla del cloruro y se la seca a 80°C.
- 5.

El polvo de poliamida resultante tiene color ligeramente amarillento y contiene 7,9% de dióxido de titanio. En las aguas madres, límpidas, no puede demostrarse la existencia de titanio.

10. EJEMPLO 5

- Se suspenden en 1 litro de agua 10 g de mica, molida en forma húmeda y del tipo comercial ORS, que tiene una extensión superficial de unos 3 m²/gramo. La suspensión presenta un pH 6,8. Se la calienta a 74°C, agitando, y durante la operación de revestimiento se hace pasar por ella, mediante una frita de vidrio, una corriente suave de aire. Se añade debajo del nivel del líquido, con una bomba medidora y al regimen de alimentación de 225 cc/hora, una solución 0,0167 molar de sulfato de titanio III en ácido sulfúrico 0,85 N. Cuando el pH de la suspensión ha descendido hasta 2,2-2, lo que requiere 5 minutos, se añade a la suspensión, por medio de una segunda bomba medidora, una solución 0,96 N de hidróxido sódico.
- 15.
- 20.

- El revestimiento progresivo de la superficie de mica con el hidrato de dióxido de titanio puede verse por
- 25.



La aparición de los colores de interferencia de Newton. La iridiscencia de las láminas de mica en la suspensión, iridiscencia que es debil al principio, se vuelve más intensa a medida que progresa la operación.

5. El pH final se halla entre 1,9 y 1,7. La proporción del índice molar de dióxido de titanio por m^2 y por minuto es, en las condiciones del Ejemplo, de 4×10^{-6} . Una vez se ha llegado al matiz que se desea, se filtra la suspensión, se la oxime de cloruro lavándola con agua caliente y se la seca a $200^{\circ}C$. Una parte de la substancia así obtenida se tuesta a $500^{\circ}C$. El seca o y la tostación no producen ningún cambio en los colores de interferencia.
- 10.

TABLA 2

Duración	Consumo de		% de TiO_2 en el producto final		color
	solución 0,0167 mo- lar de $TiO_2(SO_4)_3$ cc	NaOH 0,96 N, cc	200°C	500°C	
5 horas	1125	1107	22.7	23	blanco



EJEMPLO 6

5. Agitando y a la temperatura ambiente se añaden despacio 1,2 litros de ácido sulfúrico 1-N a una solución de 2,6 g de cloruro sódico, 3,3 g de cloruro potásico y 10,5 g de dihidrato de cloruro de bario en 5,9 litros de agua. Durante la adición del ácido sulfúrico, el sulfato de bario se precipita en forma de un sedimento ligeramente iridiscente. Se deja sedimentar el precipitado y se le decanta por tres veces con porciones de 2 litros de agua desionizada. El rendimiento asciende a 10 g de sulfato de bario.

10. Los cristales muestran desarrollos en forma estrellada, que presentan, a la luz incidente, colores irregulares de láminas delgadas. El tamaño del cristal en el plano de las láminas es del orden de 50 a 70 micras; el espesor del cristal es de 1 micra aproximadamente.

15. Se suspenden 6 g de un sulfato de bario de este tipo en 1 litro de agua y se calienta la suspensión a 74°C. Agitando, se añade a la solución, debajo del nivel del líquido, una solución 0,0324 molar de cloruro de titanio III, que titula 0,118 N de ácido clorhídrico. El régimen de alimentación es de 22,5 cc por hora. Al cabo de 15 minutos, la suspensión ha llegado a un pH de 2,2. Se hace afluir a la suspensión una solución 0,22 N de hidróxido sódico, con el mismo régimen de alimentación.

20.



- Al cabo de una hora, se aumenta hasta 45 cc por hora el regimen de alimentación de ambas soluciones. Transcurrida otra hora más, se aumenta el regimen de alimentación primeramente hasta 90 cc de por hora y luego, al cabo de una hora todavía, hasta un regimen de 120 cc por hora, para ambas soluciones. Durante el experimento se reemplaza de cuando en cuando el agua evaporada, de modo que el volumen de la suspensión se mantenga virtualmente constante en 1 litro. Al cabo de un total de 4 horas se da fin al experimento. El pH final se halla entre 1,8 y 2. En las aguas madres no puede percibirse sal disuelta de titanio III ni hidrato de dióxido de titanio coloidal.
- 5.
- 10.

- La iridiscencia de los cristales de sulfato de bario está aumentada. El color es blanco. Se filtran los cristales, se les exime de cloruro lavándolos con agua caliente y se los seca a 200°C; el contenido de dióxido de titanio asciende al 10,7%.
- 15.

EJEMPLO 7

- En un vaso de vidrio para precipitados, de 5 litros de capacidad, se suspenden con agitación 30 g de mica en polvo, de una superficie específica de $3,37 \text{ m}^2/\text{g}$ (determinada por el método BET), en 1 litro de agua desalada y se calienta la suspensión a 75°C. Por medio de un dispositivo medidor se añade a gotas primeramente, con un regimen
- 20.
- 25.



- de alimentación de 120 cc de por hora, una solución 0,132 molar de cloruro de titanio IV, que titula 0,948 N en ácido clorhídrico. Tan pronto como el pH de la suspensión desciende hasta 2 aproximadamente, se añade, por medio de un segundo dispositivo medidor y con el mismo régimen de alimentación una solución 1,475 N de hidróxido sódico; esto corresponde a un régimen de precipitación de $2,61 \times 10^{-6}$ moles de TiO_2/m^2 por minuto. Se pasa por las fases de color conocidas y, una vez logrado el matiz deseado, se separa el pigmento por filtración, se le lava con agua desclorada hasta neutralidad, se le seca a 120°C y se le reviene a 950°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 8

- En un recipiente de 400 litros, se suspenden 15 kg de mica molida, del tipo de la moscovita, con tamaño de partículas de 10 a 30 micras aproximadamente, en agua desmineralizada suficiente para formar una suspensión al 5 a 10%, que se ajusta a pH 2,2 por adición de una solución ácida al 25% de tetracloruro de titanio (0,95 N en ácido clorhídrico). Se somete la suspensión a agitación y calentamiento a temperatura de 70 a 75°C y se la mantiene a esta temperatura por todo el proceso de revestimiento.
- 15.
- 20.

- Se hace afluir a la suspensión la solución de tetracloruro de titanio ácida al 25%, con un régimen de 0,8 a 1 litro aproximadamente por hora y por kg de mica.
- 25.
- Se mantiene constante el índice de pH por adición de una



solución acuosa al 35% de NaOH. El revestimiento queda terminado cuando se han consumido 1,00 kg de tetracloruro de titanio por kg de mica.

5. El pigmento resultante se lava con agua desmineralizada, se seca y se reviene a 950°C por 30 minutos. Aparece plateado a la luz reflectante.

EJEMPLO 9

10. Se repite el método del Ejemplo 8, con la salvedad de que, para obtener pigmentos en colores, se utilizan por kg de mica las cantidades siguientes de $TiCl_4$:

Color	Kg de $TiCl_4$ por kg de mica
dorado	1,85
rojo	2,07
azul	2,52
15. verde	3,30



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1.- Un procedimiento para la producción de revestimientos uniformes de dióxido de titanio, por hidrólisis de sales de titanio, el cual se caracteriza por alimentarse concurrentemente a una suspensión acuosa de un material sólido que ha de revestirse, suspensión que tiene una temperatura de 50 a 100°C, aproximadamente y un índice de pH entre 0,5 y 5,0, :
 10. (a) una solución acuosa 0,001 a 5 molar de sal de titanio, con un contenido de ácido libre que corresponde a una normalidad de 0,002 a 3; y
 - (b) una base acuosa 0,025 a 10 normal de metal alcalino o amónico o amoniaco gaseoso
15. con las condiciones de que el régimen de alimentación de la base se ajusta para que neutralice unicamente el ácido contenido en la solución de sal de titanio, lo mismo que el ácido producido durante la reacción, manteniendo así un pH constante durante toda la opera-
- 20.



ción de revestimiento, y de que la cantidad de sal de titanio añadida por minuto se mantiene dentro del orden de magnitud de 0,01 a 20×10^{-5} moles, aproximadamente, por metro cuadrado de superficie que ha de revestirse.

5. 2.- Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la reacción se realiza a temperatura entre 70 y 80°C, con pH de 1,5 a 2,5 y con un régimen de alimentación de la sal de titanio inferior a $5 \cdot 10^{-5}$ moles por minuto y por metro cuadrado de la superficie que ha de revestirse, y preferentemente entre 0,1 y $2 \cdot 10^{-5}$ moles.
10. 3.- Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el material que ha de revestirse comprende escamas de mica en partículas.
15. 4.- Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado en que la sal de titanio es una sal de titanio IV.
- 5.- Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la sal de titanio es el tetracloruro de titanio.
20. 6.- Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la sal de titanio es una sal de titanio III y en que el procedimiento se lleva a cabo con la admisión simultánea de aire.

= 27 =



5. 7.- Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que antes de la hidrólisis se ajusta el índice de pH a una escala entre 0,5 y 5,0 por adición de una solución ácida de sal de titanio.

8.- Un procedimiento para la producción de revestimientos uniformes de dióxido de titanio.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

11 JUL. 1969

p. a.

p. p.

JUAN DE LA CRUZ

Fernando José RODRÍGUEZ

mpc.