

389831



389831

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE e09 e01
SUBCLASE C G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a.

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DOW-UNQUINESA S.A., de nacionali-
dad española.

RESIDENCIA: Axpe-Erandio (Bilbao)

Inventores: D. MONROE SOLOMKA SMOLENIEC y D. GA-
BRIEL PUENTE FERNANDEZ, que ceden sus derechos a
la Empresa solicitante.

ENUNCIADO: "MEJORAS EN EL PROCESO DE FABRI-
CACION DE BIOXIDO DE TITANIO".

Prioridad: Patente n.º del

389831



1

La presente memoria descriptiva tiene como fin la declaración del objeto sobre el que ha de recaer el privilegio de explotación industrial y comercial exclusivo en el territorio nacional de una Patente de Invención, de acuerdo con la vigente Legislación, que como el enunciado indica se trata de "MEJORAS EN EL PROCESO DE FABRICACION DE BIOXIDO DE TITANIO".

5

10

Durante la fabricación de Bióxido de Titanio con calidad apta para su utilización como pigmentos y concretamente en su fase de hidrólisis, se obtiene un óxido hidratado el cual aunque forma flóculos -necesarios para su filtración y lavado posterior-, consta de partículas primarias sumamente finas del orden de centésimas de micra.

15

20

25

Para lograr las propiedades ópticas requeridas, este óxido hidratado, debidamente purificado, se somete a un proceso de calcinación en presencia de determinados agentes que evitan o disminuyen la sinterización. Durante esta fase del proceso tiene lugar el crecimiento de las partículas hasta llegar al tamaño idóneo que, de acuerdo con los fines a que se destina, es del orden de cero coma veinticinco micras. Cuando se pretende obtener pigmentos con estructura cristalina de rutilo, la variedad anatasa que se produce primeramente en la calcinación, se transforma en la modificación más estable debido a la presencia de agentes rutilizantes especialmente preparados y añadidos en fases anteriores del proceso.

30

La temperatura de calcinación alcanza normalmente valores entre 850 a 950°C dependiendo el valor máximo del tipo de hidrato, tratamiento previo y calidad del pigmento que se desea producir. Durante la calcinación no se puede evitar la aglomeración y sinterización parcial de las partículas;

389831



1 por consiguiente, es normal someter la descarga del calcinador
a molienda húmeda en medio acuoso y generalmente en presencia
de dispersantes. Con objeto de eliminar de la dispersión lo-
grada los aglomerados no molidos se efectúa una hidroseparación
5 -por sedimentación o centrifugación- devolviendo los lodos se-
parados al sistema de molienda. Naturalmente no es posible
efectuar una separación perfecta en escala industrial.

Estudios técnicos realizados sobre el proceso
han demostrado que se logran grandes ventajas si, antes de la
10 dispersión en medio acuoso, se efectúa una premolienda de la
descarga del calcinador en molinos energéticos.

La molienda previa en este tipo de molinos im-
parte al pigmento ciertas propiedades beneficiosas difícilmen-
te alcanzables de otra forma. Concretamente con pigmentos mo-
15 lidos de esta forma se logran esmaltes de brillo superior y
mejor retención de brillo, mejor cubrición y más fácil humec-
tabilidad y dispersión durante el proceso de manufactura de
pinturas y esmaltes.

Para la consecución de estas mejoras la prin-
20 cipal dificultad radica en que no todas las clases de calci-
nados pueden someterse a proceso en este tipo de molinos. En
efecto algunos tipos de calcinados presentan una elevada ten-
dencia a adherirse a las paredes metálicas del molino y suce-
sivamente a la película de pigmento primeramente adherida, con
25 lo cual a menudo tiene lugar la obturación total de la cámara
de molienda y de las tuberías de salida.

Nuestro invento consiste en que estas limita-
ciones desaparecen pudiendo efectuarse la molienda, cualquie-
ra que sea el tipo de descarga del calcinador, sin perturba-
30 ción alguna, si se dosifica sobre el calcinado a moler la can-



1 tidad adecuada de aceite de silicona. Esta adición puede rea-
lizarse bien por aspersion sobre el material a moler antes de
su entrada al molino, bien por introducción medida en la pro-
pia entrada del pigmento.

5 Normalmente la adición de aceite de silicona
a pigmentos destinados a la fabricación de pintura y esmaltes
-salvo las trazas que se añaden en casos especiales para evi-
tar la flotación selectiva de pigmentos en el caso de pinturas
grises y otras o para la corrección de defectos de superficie-
10 debe evitarse ya que perjudica el brillo de las películas de
pintura.

 Sin embargo con nuestro invento no sólo se han
resuelto todas las dificultades de la pre-micronización, paso
imprescindible para la fabricación de pigmentos de máxima ca-
15 lidad, sino que se han llegado a producir superiores en otros
aspectos.

 El brillo de las películas de pinturas prepa-
radas con pigmentos micronizados con pequeñas adiciones de
aceite de siliconas, no ha resultado perjudicado en absoluto.
20 Asimismo el pigmento, no sólo no ha resultado acorrepelente
sino que posee una dispersabilidad en agua claramente supe-
rior al mismo pigmento sometido a molienda en molinos conven-
cionales, lo cual era del todo inesperado.

EJEMPLO Nº 1

25 La descarga del calcinador tipo rutilo se ro-
cía con 0,1% de aceite de silicona (hidrógeno-metil-polisilo-
xano), se mezcla perfectamente y se muele en micronizador con
relación vapor/pigmento igual a 2. El producto de la molienda
recolectado en dispositivo separador y ya frío se ensaya des-
30 de el punto de vista de su dispersabilidad en agua según la

389831



1 siguiente norma.

En un mortero de vidrio se mezclan 50 grs. de pigmento objeto del ensayo con la cantidad de agua destilada adecuada para conseguir la viscosidad conveniente para este tipo de molienda y se muele durante cinco minutos. Se trasvasa cuantitativamente la pasta de molienda a un matraz aforado de 1.000 ml. y se completa el volúmen aforado con agua destilada, invirtiéndolo a continuación varias veces para homogeneizar la dispersión.

5
10
15 Se vierte la suspensión en probetas de 500 ml. y se dejan en reposo durante cuatro horas, al cabo de las cuales se toma mediante pipeta 100 ml. de la parte superior de la probeta, vertiéndolo en un vaso de precipitados tarado. La cantidad de pigmento extraído se determina por pesada después de evaporación del agua a 105-110°C. El resultado se expresa como porcentaje del pigmento sobre el contenido teórico de la suspensión.

20 Ensayado el pigmento micronizado con 0,1% de aceite de silicona se comprueba que después de cuatro horas de sedimentación se encuentra todavía en la parte superior de la probeta 88% del pigmento puesto inicialmente, mientras que sometido al mismo ensayo el mismo calcinado, pero en molienda convencional en molino pendular, sólo consigue recuperarse 1,2%.

25

EJEMPLO Nº 2

Si siguiendo la técnica descrita en 1 y sobre el mismo calcinado se realiza la misma micronización utilizándose 0,1% de dimetil-polisiloxano.

30

Sometido el pigmento a ensayo de dispersabilidad en agua por el método descrito en 1, se llega a un valor

389831



1 de 87% de dispersión frente a 1,2% del blanco normal.

EJEMPLO Nº 3

5 Sobre el mismo calcinado y con 0,1% de dime-
til-polisiloxano se realiza la micronización con relación
vapor/pigmento igual a 3,5 lográndose según el ensayo de dis-
persabilidad en agua 90% de dispersión frente a 1,2% del pig-
mento sometido a proceso convencional.

EJEMPLO Nº 4

10 Análogo a 3 pero utilizando 0,1% de hidrógeno-
metil-siloxano. Se llega a dispersiones del 90% frente a 1,2%
del blanco normal.

15 La evidente mejora lograda en dispersión en
agua resulta de la molienda en chorro del vapor solamente po-
sible en presencia del aditivo -aceite de silicona- puesto que
la adición de éste durante el ensayo de dispersabilidad en
agua, bien sea durante la molienda o previamente sobre el pig-
mento seco, no conduce a alteraciones en el valor de disper-
sabilidad hallado.

20 Por otra parte, la presente invención no se
concreta a bióxidos de titanio con calidad pigmentaria y es-
tructura cristalina rutilo, si bien es en este caso donde se
logran resultados más espectaculares debido a su escasa ten-
dencia a dispersar en agua. La invención es también aplicable
a calcinados con estructura anatasa, lográndose mejoras tam-
25 bién en este caso aún sometiendo a ensayo pigmentos de los
llamados "dispersables en agua".

EJEMPLO Nº 5

30 Siguiendo la técnica descrita en 1 el calcina-
do de anatasa se rocía con 0,1% de dimetil-polisiloxano y mi-
croniza con relación vapor/pigmento 3. El pigmento obtenido



1 presenta una dispersión en agua de 97% frente a la ya alta de 87% obtenida sometiendo a ensayo el mismo calcinado procesado por métodos convencionales.

5 Otro campo de aplicación del Bióxido de Titanio, calidad pigmentaria, en el que se aprecian sensibles mejoras cuando el producto se somete al proceso descrito en la presente invención, es el de la opacificación y coloreado de plásticos, especialmente en el caso de P.V.C. flexible.

EJEMPLO Nº 6

10 Pigmentos obtenidos según 3 y 4 se ensayan frente al mismo calcinado molido de forma convencional para la confección de plastisoles grises. Las películas aplicadas sobre vidrio con barra espiral para 120 micras de espesor de película húmeda se someten al adecuado curado en estufa. Una vez obtenida la película seca se separa cuidadosamente del soporte y se mide su reflectancia a través de los filtros (verde, rojo y azul) del COLOR-MASTER DIFFERENTIAL COLORIMETER.

20 En la tabla I se indican los valores hallados.

TABLA I

	<u>V %</u>	<u>R %</u>	<u>A %</u>
Convencional	51,12	50,44	53,24
Ensayo 3	56,24	55,26	59,26
Ensayo 4	56,38	55,38	59,40

25 Como puede apreciarse en los resultados el pigmento molido en chorro de vapor, en presencia de aceite de sílica, posee un mayor poder colorante, o en este caso poder aclarante, ya que produce productos con mayor reflectancia en los tres filtros.

30 A análogos resultados se llega si el ensayo



1 se realiza utilizando exclusivamente bióxido de titanio en el
plastisol, si bien en este caso, al obtenerse valores más al-
tos en la escala de reflectancias, las diferencias en valores
5 absolutos son menores. Por otra parte la medida física está
dificultada por las posibilidades de conseguir opacificación
total en películas de tan poco espesor, y la influencia que
pequeñas variaciones de éste originan en aquélla. Las diferen-
cias en blancura son no obstante ostensibles a simple vista.

También se llega a resultados altamente satis-
10 factorios cuando se comparan los pigmentos procesados como
se indicó frente a los molidos de forma convencional, en el
coloreado de caucho donde las diferencias logradas son perfec-
tamente acusadas por el ojo, si bien la medida física del co-
lor resulta muy difícil por la imposibilidad práctica de con-
15 seguir la adecuada superficie.

Esta invención no se limita a las posibilida-
des de comercialización de un pigmento de Bióxido de Titanio
constituido por un calcinado tratado con aceite de silicona y
micronizado, que efectivamente puede utilizarse con ventajas
20 respecto a calcinados sometidos a molienda convencional, en
todas las aplicaciones en sistemas acuosos, caucho, plásticos,
pinturas y esmaltes.

Ya es sabido que los pigmentos de alta calidad
son sometidos después de calcinados a un complejo proceso, cu-
25 yo punto inicial es una molienda seguida de dispersión e hidro-
separación. Pues bien, en razón de las ventajas logradas en
nuestra invención con respecto a la dispersión en agua, las
primeras etapas del proceso -críticas siempre para la elimi-
nación de aglomerados y sinterizados- resultan enormemente fa-
30 cilitadas.



389831

1 Una vez lograda la separación de aglomerados
la dispersión del premicronizado puede ser tratada con com-
puestos de Aluminio, Silicio, etc.; para recubrir las partí-
culas del calcinado de la forma adecuada y lograr propiedades
5 idóneas en las aplicaciones específicas a que el pigmento se
destine. La suspensión ya tratada se filtra, lava, seca y mi-
croniza de nuevo el pigmento antes de ser envasado para su
venta.

10 Hemos comprobado que la adición de las peque-
ñas cantidades de aceite de silicona, que hacen posible la
micronización de cualquier clase de descarga del calcinador,
no sólo no perjudican el comportamiento de los pigmentos de
alta calidad en las películas de pintura, sino que contribuyen
a mejorar su calidad en función de la mayor eficacia lograda
15 en la etapa de premicronización.

EJEMPLO Nº 7

Descarga del calcinador con estructura cris-
talina de rutilo se somete a molienda mecánica convencional
o proceso descrito en Ejemplos 1-4. Los productos obtenidos se
20 dispersan en agua, hidroseparan y recubren superficialmente
con óxidos hidratados de Silicio y Aluminio. La suspensión se
filtra, lavando y secando las tortas obtenidas según proceso
convencional. El producto seco se somete a micronización.

25 Los pigmentos obtenidos se ensayan en pintura
alquídica-amínica de curado a estufa a $P/L=1,3$ que se aplica
sobre chapa metálica imprimada veinticuatro horas después de
su preparación.

30 Las chapas pintadas se curan durante treinta
minutos a 130°C y someten a proceso de sobre-estufado durante
una hora a 180°C , midiendo el brillo con VARISPEC EEL a 20° .

389831



Brillo a 20°

Estufado y

Estufado 30 min. a 130°. Sobre-estufado 1h. a 180°

Convencional	87,5%	65,5%
EJEMPLO Nº 7	89,0%	74,0%

Los valores son promedios de varias muestras e indican que la micronización de la descarga de calcinador, realizada con la adición de 0,1% de aceite de silicona según nuestra invención, origina pigmentos que a su vez dan lugar a películas de pintura más brillantes.

El efecto es notable sobre todo cuando la película se somete a condiciones de curado más duras que las recomendadas para el tipo de filmógeno empleado, lo cual indica que además del incremento de brillo logrado en el curado normal, el brillo de la película será en condiciones normales, mucho más duradero.

Nuestra invención no se limita, por otra parte, a la utilización de los pequeños porcentajes de aceite de silicona indicados en los Ejemplos, puesto que los efectos beneficiosos se observan con cantidades del orden de uno por ciento y aún superiores. De hecho estas altas dosificaciones son preferibles cuando los productos está destinados a usos específicos, como por ejemplo el coloreado y opacificación de plásticos.

Sin embargo los pequeños porcentajes son preferibles, aparte de las razones económicas, por favorecer paradójicamente la dispersión en el agua y por lo tanto la hidroseparación, sin implicar riesgo alguno para la utilización de los productos en el campo de pinturas y esmaltes, al cual está dirigido un elevado porcentaje de la producción. La utilización



1 de cantidades superiores puede impartir acorrepelencia al producto.

5 La invención no tiene en cuenta ni la estructura cristalina del Bióxido de Titanio, ni el proceso previo que haya sido seguido para la obtención del calcinado. La utilización de aceites de silicona, cualesquiera que sean su composición química, grado de polimerización y características físicas, hace posible la molienda en dispositivos de energía fluida de cualquier descarga del calcinador, impartiendo 10 a los productos sometidos a este proceso efectos beneficiosos tanto si éstos se comercializan directamente como si se someten posteriormente a procesos más complejos para la obtención de productos de alta calidad.

15 Tampoco toma en consideración la presente invención la forma de adición del aceite de silicona como tal, en solución, emulsión, etc., ni el punto en que ésta se realice antes del micronizador, en la propia entrada del pigmento o en su cámara de molturación.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como su realización industrial, sólo cabe añadir que en su conjunto y partes constitutivas es posible introducir cambios de forma, materia y disposición en cuanto tales alteraciones no supongan variación sustancial del mismo.

25 El solicitante, al amparo de los Convenios Internacionales sobre Propiedad Industrial, se reserva el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, si fuera posible, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud.

30 NOTA

Igualmente el solicitante se reserva el dere-



1

5

10

15

20

25

30

cho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos se deriven de la misma mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

La Patente de Invención que se solicita, por veinte años, en España, de acuerdo con la vigente Legislación sobre Propiedad Industrial, deberá recaer sobre "MEJORAS EN EL PROCESO DE FABRICACION DE BIOXIDO DE TITANIO", en todo de acuerdo con las siguientes:

REIVINDICACIONES :

1ª.- Mejoras en el proceso de fabricación de bióxido de titanio, caracterizadas porque después de la fase de calcinación se somete el producto calcinado a una molienda en molino de energía fluida con adición de una reducida cantidad de aceite de silicona.

2ª.- Mejoras en el proceso de fabricación de bióxido de titanio, en todo de acuerdo con la anterior reivindicación, caracterizadas porque la adición del aceite de silicona se realiza en la proporción ponderal de cero coma cero uno hasta cinco partes por cada cien de pigmento y preferentemente en los valores menores de dicha proporción.

3ª.- Mejoras en el proceso de fabricación de bióxido de titanio, en todo de acuerdo con las anteriores reivindicaciones, caracterizadas porque la adición del aceite de silicona al pigmento y la molienda de la mezcla en un molino de energía fluida se verifican antes de recubrir las partículas del pigmento con óxidos hidratados y su molienda final.

4ª.- "MEJORAS EN EL PROCESO DE FABRICACION DE BIOXIDO DE TITANIO".

cmE Según queda sustancialmente descrito en la

389831



1

presente memoria que consta de trece hojas mecanografiadas por una sola cara.

2 ABR. 1971

Madrid,

El Agente Oficial

5

MIGUEL FERNANDEZ-LOAYSA PINZON
P. P.

10

15

20

25

ME

30