



20 FEB 1973

Int. Cl.: C01G

411837

411837

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

INVENCIÓN DE LA CLASE DE

SECRETARIA DE ECONOMIA Y FINANZAS DU PONT DE NEMOURS COMPANY

FINANCIAL INSTITUTION/DEL 17 DE FEBRERO DE 1989 ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PIGMENTO DE TiO<sub>2</sub> RUTILO MEJORADO.

Prioridad: Patente n.º del

AL.

**POOR QUALITY**

20 FEB 1966



411837

1

La presente solicitud es continuación parcial de la solicitud de patente de invención estadounidense copendiente número de serie 456.522, presentada el 17 de mayo de 1965, y ahora abandonada.

5

FUNDAMENTO

10

La producción de  $TiO_2$  por oxidación de  $TiCl_4$  es conocida (patente de invención estadounidense núms. 2.488.439, 2.559.638, etc.). Tal como se describe en las patentes mencionadas, la reacción de oxidación se lleva a cabo cargando sustancias reaccionantes supercalentadas de tetracloruro de titanio, gases que contienen oxígeno, tales como aire u oxígeno, y diversos aditivos, como vapor de agua, y si se desea tricloruro de aluminio, en un reactor cerrado mantenido a unas temperaturas que varían desde 900 a 1.700°C. El  $TiO_2$  resultante producido al descargar de la zona de reacción se enfría rápidamente, según muestra por ejemplo la patente de invención estadounidense nº 2.833.627 a unas temperaturas de 500 a 600°C y las partículas  $TiO_2$  son luego postratadas adecuadamente o tratadas para producir un pigmento con varias características para muchas aplicaciones.

15

20

25

30

A medida que la demanda se desplaza hacia los pigmentos a base de titanio, especialmente la modificación rutilo, del mismo modo aumenta la importancia del procedimiento a la llama para la producción de  $TiO_2$  por la ruta de la oxidación del  $TiCl_4$ ; método que es el más económico para obtener rutilo pigmentario en escala industrial. Ocurre que las superficies de las partículas de pigmento obtenidas mediante el procedimiento de la oxidación a la llama a las temperaturas mencionadas bajo condiciones atmosféricas normales contiene algunos centros activos no completamente trans-

411837<sup>20</sup> FEB. 1973



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

formados en  $TiO_2$  por oxidación. Estos centros activos pueden ejercer efecto perjudicial sobre las características cretáceas y de pérdida de color del pigmento, especialmente cuando se incorporan a composiciones de recubrimiento tales como esmaltes y pinturas lisas expuestas a la atmósfera y la luz solar.

Se ha descubierto que esta desventaja del  $TiO_2$  producido en fase de vapor por los procedimientos anteriores de oxidación de  $TiCl_4$  pueden subsanarse eficazmente. Es por lo tanto, objeto principal de la presente invención proporcionar métodos novedosos y eficaces para la producción de pigmentos de  $TiO_2$  que presentan una resistencia mejorada a ponerse gredosos, a partir de la oxidación del  $TiCl_4$ . Objetos particulares de la presente invención incluyen la provisión de métodos útiles y eficaces para obtener dióxido de titanio pigmentario mediante la oxidación en fase de vapor del tetracloruro de titanio con granulometría y otras cualidades pigmentarias necesarias controladas, incluso el color esencial, resistencia a los tintes, opacidad, poder de ocultación y resistencia a ponerse gredoso, por los cuales se asegura la producción de un pigmento excelente de alta calidad; la provisión de un método novedoso para obtener ese pigmento bajo la forma cristalina de rutilo y por medio de una reacción de oxidación controlada acelerada conducida bajo condiciones de presión superatmosférica críticas; y la provisión de un procedimiento novedoso en el cual la reacción entre el oxígeno y el tetracloruro de titanio se efectúa de tal manera que tiene lugar una conversión sustancial del tetracloruro de titanio. Otros objetos y ventajas del invento resultarán evidentes en la siguientes des-



411837 20

1 descripción detallada del mismo.

RESUMEN DEL INVENTO

5 Estos y otros objetos se logran en la presente invención que consiste en producir dióxido de titanio de calidad pigmentaria en forma cristalina de rutilo ventajosamente mejorado con respecto a las características de ponerse gredoso mediante la descomposición del tetracloruro de titanio y de 0,1 a 10% en peso, con respecto al  $TiCl_4$  del  $AlCl_3$  en fase de vapor, en una vasija de reacción cerrada bajo condiciones de oxidación controladas y mientras se mantienen las sustancias reaccionantes bajo una presión su-  
10 peratmosférica crítica de al menos 1,41 y adecuadamente de 1,41 a 28,1 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos. El producto puede mejorarse todavía más con respecto al poder de ocultación y brillo combinando con la presión elevada unas condiciones de al menos 15 por ciento de oxígeno en exceso con respecto a la exigencia estequiométrica y una zona de reacción de descarga purgada de gas que tiene una longitud de al menos tres veces su diámetro.

15  
20 En una realización más específica y preferida, la presente invención consiste en producir  $TiO_2$  de calidad pigmentaria, más específicamente rutilo, que presenta propiedades inesperadamente mejoradas de gredosidad y decoloración, haciendo reaccionar a una temperatura elevada en fase de vapor y durante un período de tiempo controlado, tetracloruro de titanio relativamente puro con un gas que  
25 contiene oxígeno en presencia de tricloruro de aluminio suficiente para proporcionar en el producto final de 0,5 a 10% en peso, con respecto al  $TiO_2$ , de óxido de aluminio y  
30 de 0,1 por ciento a 5 por ciento en volumen de vapor de



1 agua, conduciéndose dicha reacción mientras se mantiene so-  
bre las sustancias reaccionantes una presión de 1,41 a 14,1  
y preferentemente de 2,1 a 8,8 kilogramos por centímetro cuadra  
do por encima de la presión atmosférica, y separar luego  
5 del  $TiO_2$  producido y someterlo a un tratamiento convencio-  
nal de terminación del pigmento  $TiO_2$ .

En una adaptación preferida del invento, el vapor  
de tetracloruro de titanio se introduce continuamente en  
una vasija de reacción adecuada del tipo resistente a la  
corrosión y que soporta la presión, cuya zona de re acción  
10 se mantiene a una temperatura sustancialmente constante de  
aproximadamente 1.200 a 1.500°C. Simultáneamente, se intro-  
duce tricloruro de aluminio en forma de vapor, en canti-  
dades equivalentes a desde 0,1% a 3,0% del peso de tetraclor-  
15 ururo de titanio, en el vapor de tetracloruro de titanio pre-  
calentado a unas temperaturas de 400°C a 650°C antes de su  
introducción en la vasija de reacción, entremezclándose  
totalmente el tricloruro de aluminio y el tetracloruro de  
titanio y reaccionando en forma sustancialmente completa y  
20 rápida en la zona de reacción con un gas que contiene oxí-  
geno. El gas que contiene oxígeno se precalienta a una tem-  
peratura del orden de 1.500 a 1.800°C. Como resultado de  
la mezcla homogénea rápida de las sustancias reaccionantes,  
tiene lugar la oxidación sustancialmente completa del te-  
25 tracloruro de titanio y el tricloruro de aluminio con for-  
mación de un producto de  $TiO_2$  que contiene de 0,5 a aproxi-  
madamente 3% de  $Al_2O_3$ . Para efectuar esta mezcla y reacción  
rápida, puede emplearse cualquier tipo convencional resis-  
tente a la corrosión de vasija de mezcla y reacción, siem-  
30 pre que sea de tal diseño, construcción y dimensiones que

411837<sup>20</sup>



1 pueda efectuarse una circulación continua de las sustancias  
reaccionantes y de productos de reacción dentro y a través  
de su cámara de oxidación, y ejercer tal control sobre las  
velocidades, regimenes de mezcla, temperaturas, velocidades  
5 de reacción y tiempos de retención empleados que por térmi-  
no medio las sustancias reaccionantes permanezcan en dicha  
cámara durante períodos de tiempo cortos limitados; por  
ejemplo durante el tiempo suficiente para lograr una reac-  
ción sustancialmente completa pero menor que el período de  
10 tiempo en que tendría lugar un crecimiento indeseable de  
la granulometría del pigmento. Con temperaturas de la gama  
indicada, se prefieren tiempos de retención desde 0,001 a  
1 segundo, dado que se produce dentro de ese tiempo una  
conversión casi completa del tetracloruro de titanio y el  
15 tricloruro de aluminio en sus óxidos correspondientes. Un  
tipo particularmente utilizable de vasija de mezcla y reac-  
ción está constituido por el tipo de aparato de surtidor de  
ranura descrito en la patente de invención estadounidense  
nº 2.653.078. Consiste este aparato en un dispositivo de  
20 mezclador en forma tubular en el cual las sustancias reac-  
cionantes se introducen separadamente con velocidades con-  
troladas y la mezcla y reacción rápidas se obtienen en la  
zona de reacción introduciendo continuamente una sustancia  
reaccionante en dicha zona bajo forma de una corriente la-  
25 minar relativamente delgada que fluye desde la periferia  
de la vasija de reacción en dirección angular o radial al  
eje de flujo de la otra sustancia reaccionante que atravie-  
sa dicha zona. El diseño de la cámara o zona de reacción  
puede ser tal como se describe en la patente de invención  
30 estadounidense nº 3.203.763. cuyas paredes están construidas



411837

1 de un material refractario foraminoso a través del cual  
puede forzarse un gas o líquido bajo presión desde las su-  
perficiees exteriores de dicha pared y para mantener dicha  
pared del reactor libre de dióxido de titanio residual y  
5 productos de corrosión y que, en cierto sentido, proporcio-  
na con ello una zona de reacción protegida por gases. Evi-  
dentemente, la presión exterior debe ser mayor que la pre-  
sión interna del reactor. Preferentemente la pared se man-  
tiene libre de materiales acumulados haciendo pasar cloro o  
10 nitrógeno gaseoso frio hacia el interior de dicha cámara a  
través de las paredes porosas y con tales velocidades que  
las paredes del reactor se mantengan aproximadamente a una  
temperatura de 300°C. El nivel deseado de presión puede  
mantenerse por medio de un mecanismo de liberación de pre-  
15 sión situado corriente abajo de la zona de reacción. Esta  
se ubica preferentemente en un punto más allá del cual la  
suspensión del pigmento en los gases que subproductos se ha  
enfriado y separado. Para las presiones más altas, el en-  
friamiento anterior a la supresión del pigmento no debe re-  
20 ducir la temperatura hasta el punto de rocío de ninguno de  
los líquidos condensables que se hallan presentes. Dado que  
el cloro constituye el componente condensable principal,  
una temperatura de 100° ó mayor será suficiente para pre-  
siones relativas de hasta 400 kilogramos por centímetro cua-  
25 drado.

Durante la mezcla y oxidación de las sustancias  
reaccionantes, se mantiene en el reactor cerrado una pre-  
sión que se regula restringiendo los gases de salida, hasta  
al menos 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos  
30 y preferentemente por encima de 1,7 kilogramos por cen-

411837

20



1 tímetro cuadrado de presión relativa hasta aproximadamente  
8,8 kilogramos por centímetro cuadrado de presión relativa.  
La suspensión gaseosa del pigmento (a unas temperaturas de  
aproximadamente 1.200-1.500°C) que sale del reactor de oxi-  
5 dación, se enfría inmediatamente hasta una temperatura me-  
nor de 600°C para inhibir el aumento del tamaño de las par-  
tículas del pigmento de  $TiO_2$ , lo que de otro modo ocurrir-  
ría debido a la cementación o sinterización de los agrega-  
dos de pigmento unidos flojamente. Esto puede lograrse por  
10 medio de cualquier operación de refrigeración efectiva con-  
vencional, tal como la recirculación de gases de producto  
frio procedentes del sistema y mezcla directa de ellos con  
la suspensión de pigmento altamente calentada. Un método  
práctico consiste en hacerlo pasar a través de conductos de  
15 refrigeración enfriados por agua tales como los que apare-  
cen en la patente de invención estadounidense nº 2.333.627  
y llevarlo a un colector de tipo ciclónico con una valvula  
rotativa estrellada en la base del ciclón y con una salida  
de gas restringida en la parte superior del mismo. El en-  
20 friamiento se realiza en las mejores condiciones bajo la  
presión de reacción. Sin embargo, ello es innecesario dado  
que la presión puede reducirse, si se desea, antes del tra-  
tamiento de enfriamiento. El pigmento producido de  $TiO_2$  de  
tipo compuesto modificado recuperado que puede contener,  
25 si se desea, de 0,1 a 10% en peso de  $Al_2O_3$ , se somete lue-  
go a un tratamiento corriente de acabado y molienda o mi-  
cronizado bien conocido en la técnica de la producción de  
pigmentos. En el estado acabado será de tamaño uniformemen-  
te pequeño, con una granulometría media que varía de 0,1 a  
30 5 micras y preferentemente de 0,1 a 0,25 micras. Por ser

41183720



1

sustancialmente neutro, pequeña su granulometría, suave su texture e inherentemente elevado en el poder tintóreo, color, opacidad, y otras propiedades esenciales como pigmento, se presta fácilmente para utilizarlo en una amplia variedad de aplicaciones de pigmentos, especialmente en pinturas, esmaltes, acabados y recubrimientos protectores similares. Similarmente, debido a su resistencia mejorada a ponerse gredoso, es considerablemente útil en aquellas composiciones de recubrimiento en que las condiciones atmosféricas tienen tendencia a la ruptura de la película de aglomerante o vehículo en las aplicaciones al exterior.

5

Similarmente, debido a su resistencia mejorada a ponerse gredoso, es considerablemente útil en aquellas composiciones de recubrimiento en que las condiciones atmosféricas tienen tendencia a la ruptura de la película de aglomerante o vehículo en las aplicaciones al exterior.

10

15

Cuando las condiciones críticas de presión que acaban de estudiarse se combinan con el uso de un exceso de oxígeno en la reacción y el uso de una zona de reacción de pared porosa refrigerada por gas relativamente larga, se observa una mejora sorprendente del poder de ocultación y brillo del pigmento resultante. La presente invención se refiere también, por lo tanto, a la mejora obtenida mediante el control de las tres variables del proceso. Otras condiciones se mantienen mediante métodos conocidos dentro de los límites requeridos, para producir un pigmentario de buena calidad, tal como se ha mencionado.

20

25

Son satisfactorias presiones relativas de la zona de reacción que varían de 1,41 a 8,8 kilogramos por centímetro cuadrado. Las presiones relativas preferidas son del orden de 1,41 a 5,27 kilogramos por centímetro cuadrado y más preferentemente presiones relativas de 2,1 a 3,5 kilogramos por centímetro cuadrado. Presiones más elevadas de hasta 14,1 kilogramos por centímetro cuadrado son prácticas y comercialmente posibles las presiones relativas de hasta

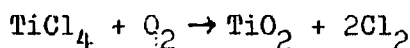
30

41183720 FEB 1979

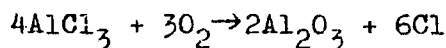


1 28,1 kilogramos por centímetro cuadrado, pero acarrear gas-  
tos técnicos adicionales. Bajo condiciones normales en lo  
demás, la elevación de la presión relativa de reacción has-  
ta más de 1,41 kilogramos por centímetro cuadrado da por re  
5 resultado una resistencia mejorada del pigmento a pulverizar-  
se, según muestran los ejemplos.

De acuerdo con la presente invención, el uso de  
15 a 50% de oxígeno en exceso juntamente con presiones den-  
tro de la gama indicada y la zona de reacción de pared po-  
rosa refrigerada por gas, no solamente proporcionan un pig-  
mento con un poder de ocultación, al menos 10% mejor, sino  
que las películas de pintura de esmalte en cuya fórmula in-  
tervienen presentan mejor brillo además de la resistencia  
a pulverizarse que se obtienen mediante la presión solamen-  
te. El exceso de oxígeno es el oxígeno introducido en la zo  
10 na de reacción en exceso sobre el necesario para reaccio-  
nar con el tetracloruro de titanio y cualquier cantidad de  
AlCl<sub>3</sub> que se agregue, de acuerdo con las ecuaciones:



20 y



El oxígeno se suministra preferentemente en for-  
ma comercial sustancialmente pura. Es sin embargo posible  
alguna dilución con gases inertes tales como nitrógeno y  
25 cloro. Un ejemplo sería el aire enriquecido con oxígeno has-  
ta aproximadamente 50% en volumen o más.

Estos beneficios del mayor poder de ocultación y  
brillo se obtienen cuando se usa una zona de reacción par-  
ticular juntamente con la presión crítica y el exceso de  
30 oxígeno. La característica es una extensión de la zona de

20  
411837



1

5

10

15

20

25

30

reacción de por lo menos tres veces más larga que el diámetro o mínima dimensión transversal. La zona de descarga alagada de la zona de reacción se encierra en una envoltura gaseosa obtenida mediante la entrada de un gas a través de la pared porosa de esa sección. Una disposición típica del aparato destinado a este objeto aparece en la patente de invención estadounidense núms. 3.203.763 y 2.670.275, que pueden consultarse para mayores detalles. Según se enseña en esas patentes, la envoltura gaseosa que parece evitar la acumulación del producto contra la pared, se obtiene forzando un gas adecuado hacia adentro a través de la pared porosa o alimentando un gas licuado a través de esa pared. En este último caso la evaporación del líquido proporciona refrigeración adicional. En la presente invención, los gases protectores se introducen preferentemente con un caudal que mantiene las paredes por debajo de 100°C y preferentemente a menos de 50°C. La protección gaseosa se acerca hasta donde sea mecánicamente posible a los puntos de mezcla de las sustancias reaccionantes. Gases adecuados para utilizar son aquí el cloro, nitrógeno, aire, oxígeno o  $CO_2$ . El cloro parece preferible por constituir un subproducto y ser económicamente el más compatible con el sistema. Después del paso a través de la salida protegida por el gas, la suspensión de pigmento se enfría adicionalmente y el pigmento se recupera empleando medios conocidos. La presente invención es particularmente aplicable al pigmento terminado de acuerdo con las solicitudes de patentes de invención estadounidenses núms. 387.790.717.029 y 562.322 y su continuación parcial del 15 de julio de 1.968.

Para lograr una mejor comprensión de la presente

411837<sup>2</sup>



0073

1 invención se proporcionan los ejemplos siguientes. Estos son meramente ilustrativos y no deben considerarse limitativos de los principios fundamentales del invento.

EJEMPLO I

5 Un vapor de  $TiCl_4$  que contenía 1% en peso de  $AlCl_3$  vaporizado se calentó y admitió continuamente con un caudal equivalente a 100 partes en peso por hora en la porción de entrada de un reactor horizontal que tenía 203 milímetros de diámetro por 229 milímetros de longitud, construido de níquel poroso y refrigerado por medio de nitrógeno de purga a través de su pared porosa, similarmente a lo que se describe en la patente de invención estadounidense núm. 2.670.272. Simultáneamente, se admitía continuamente en dicha cámara oxígeno precalentado dosificado a través de una entrada separada adyacente a la entrada del tetracloruro de titanio con un caudal equivalente a 19 partes en peso de oxígeno por hora. Se agregaron cantidades traza de KCl disuelto en agua como nucleante de iones metálicos para ayudar al control de la granulometría según se describe en la patente de invención británica nº 922.672 y la patente de invención estadounidense 3.208.866. Las dos corrientes reaccionantes se mezclaban rápidamente en la porción superior del reactor y se mantuvo una temperatura de reacción de 1.300-1.500°C en la zona de reacción. Antes del comienzo de la reacción, la presión relativa del reactor se llevó hasta el valor superatmosférico de 2,5 kilogramos por centímetro cuadrado mediante la introducción de un gas caliente que contenía oxígeno, variando la presión durante el ensayo entre 2,1 y 2,3 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos. Después de la admisión de las sustancias accio-

10

15

20

25

30

411837<sup>20</sup>



1 nantes, los caudales utilizados proporcionaban un tiempo de  
retención promedio de las sustancias reaccionantes y los  
productos dentro de la cámara de reacción de aproximadamen  
te 0,15 segundo. La suspensión gaseosa de pigmento de  
5  $TiO_2-Al_2O_3$  formada en el reactor, se descargaba fuera del  
mismo a una temperatura de aproximadamente 1.100°C y era  
enfriada rápidamente. El pigmento co-oxidado de alúmina y  
dióxido de titanio se separaba luego de los productos ga-  
seosos enfriados haciendo pasar las partículas de pigmento  
10 en suspensión y los gases hacia un dispositivo separador  
ciclónico asociado, y se descargaba desde el fondo de dicho  
dispositivo a través de una válvula de estrella de tipo r-  
tativo. Los gases de escape se purgaban a través de la vál-  
vula de alivio de presión y se recirculaban al horno de  
15 cloración. Se obtuvo una conversión sustancialmente del 100%  
del tetracloruro de titanio y del cloruro de aluminio en  
sus óxidos respectivos, especialmente rutilo en el caso del  
 $TiO_2$ , conteniendo el pigmento de rutilo compuesto resultan-  
te aproximadamente 98,8% de rutilo y 1,2% de  $Al_2O_3$ . El pig-  
20 mento de dióxido de titanio recogido se trató luego median-  
te procesos convencionales de tratamiento de pigmentos y se  
trituró hasta obtener la textura deseada en un molino por  
energía fluida, Resultó poseer excelente resistencia a la  
pulverización. Al incorporar este pigmento a una composi-  
25 ción de recubrimiento de resina alquídica teñida de azul y  
exponer el recubrimiento durante un período de 6 7 meses a  
la acción de los elementos, se encontró que presentaban un  
valor mejorado de pulverización-decoloración de 6 a 9 pun-  
tos en una escala de 10/20 en comparación con un pigmento  
30 de  $TiO_2$  similar pero preparado con un tipo convencional de

411837<sup>20</sup>



1

oxidación de  $TiCl_4-AlCl_3$  sin presión.

5

10

15

20

25

30

Con el objeto de apreciar las ventajas que proporciona la presente invención y la significación de los resultados obtenidos mediante su empleo, es necesario establecer lo que significa la resistencia a la pulverización. En general, los pigmentos se ensayan en una fórmula para esmalte de automóviles secada al aire, teñida con un azul medio y expuesta bajo un ángulo de 45 grados al sur en el Estado de Florida, Estados Unidos de Norteamérica. Al cabo de un período de tiempo variable de 1 a 4 meses, aparece una película blanca sobre la superficie descubierta del tablero. Esta sustancia blanca se denomina "harina" y está compuesta de dióxido de titanio y sólido de la pintura que se ha separado de la película de pintura debido a la descomposición fotoquímica de la película. La clasificación de la cantidad de esta "harina" mediante un ensayo de reflexión de luz roja, en comparación con la cantidad sobre tableros que contienen pigmentos normalizados, constituye la determinación de la pulverización-decoloración. La escala de pulverización-decoloración se establece considerando los pigmentos que se encuentran bajo las especificaciones generales estadounidenses desarrolladas por la General Services Administration del Federal Supply Service, TT-P-442, I IA, aplicada a un tablero con "harina" que presenta un valor de 20, mientras que la norma TT-P-442, IIIB, recibe una clasificación de 10 en la escala de pulverización-decoloración. La siguiente Tabla I muestra las fórmulas utilizadas generalmente para preparar muestras destinadas a la evaluación de la pulverización-decoloración.



1

TABLA I.- ESMALTE PARA REPINTADO DE AUTOMOVILES, MOLEDURAS EN MOLINO DE BOLAS DE RESINAS ALQUIDICAS

5

10

15

20

25

30

Carga del molino <sup>1</sup>	Gramos	Kg/100 lts.
Azul de ftalocianina	5,0	2,77
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	40,0	30,24
Resina alquídica de cocción (sólidos 50%)	100,0	74,60
Esencia mineral	30,0	21,68
Xileno	30,0	21,68
Naftenato de plomo al 21%	1,5	1,13
Naftenato de cobalto al 6%	0,22	0,16
Naftenato de manganeso al 6%	0,2	0,088
Total . . .	206,34	152,348

<sup>1</sup> Frascos de vidrio de 0,568 litros, molar durante 42 horas, bolas de vidrio (de 12,7 mm de diámetro)

Constantes de la fórmula:

Aglomerante de pigmento (en peso)-90/100

Concentración de pigmento en volumen-21,8%

Porcentaje de tintura (sobre el total de pigmento en peso 11,1%)

Peso por litro (kg)-1,56

Viscosidad del esmalte-21 segundos, taza 10F

Viscosidad de atomización del esmalte-18-19, taza 10F

TABLA 2 - PREPARACION DEL TABLERO

Tablero de aluminio 102 x 305 milímetros

Primera mano anticorrosiva

Aplicación en clave de prueba-automatización automática (36 micras(+ 5))

411837<sup>20</sup>



Programa de secado-secado al aire, 5 días mínimo.

Exposición: 45° al Sur en Florida y Delaware, Estados Unidos de Norteamérica.

EJEMPLO II

Para demostrar más eficazmente el efecto que ejerce la presión sobre la característica de pulverización de un pigmento de  $TiO_2$  preparado mediante la oxidación de  $TiCl_4$ , se realizó una serie de ensayos en equipos y de manera similar a lo que se describe en el Ejemplo I. En estos ensayos, que se resumen en la siguiente Tabla 3, la velocidad de producción y la cantidad de  $Al_2O_3$  co-oxidado (agregado bajo la forma de vapor  $AlCl_3$ ) varió con la presión para demostrar que se obtiene un aumento apreciable inesperado de la resistencia a la pulverización que depende de mantener una presión relativa superior a 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado aproximadamente.

TABLA III

Presión del reactor C/F <sup>1</sup>	Porcentaje $Al_2O_3$	O <sub>2</sub> Cñc.en Vol. %	O <sub>2</sub> Exceso %	Temper. Zona de reacción	Nucleante metálico p.p.millón
0,7	-1	0,77	83	1.350-1.400	0
0,7	0	0,77	83	1.350-1.400	0
0,81	6	1,36	90	1.380- 450	95
0,81	6	1,36	90	1.350-1.400	147
0,985	10	1,36	80	1.400-1.450	0
1,13	12	0,77	83	1.380-1.450	0
1,2	12	0,77	83	1.350-1.400	0
1,95	16	1,36	83	1.350-1.400	0
1,76	18	1,36	83	1.380-1.430	260
2,11	17	1,36	.....	1.390-1.450	.....



TABLA III (continuación)

Presión del reactor C/F <sup>1</sup>	Porcentaje Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> Cñc.en Vol. %	O <sub>2</sub> Exceso %	Temper. Zona de reacción	Nucleante metálico p.p.millón	
3,46	17	1,0	.....	50	1.380-1.440	.....
2,81	17	1,0	.....	50	1.390-1.430	.....
3,16	18	1,1	.....	13	1.350-1.410	435.
3,16	20	1,1	.....	13	1.370-1.420	350
3,52	22	1,1	.....	13	1.370-1.420	300
4,92	(2)	1,0	95	23	.....	400

(1) Clasificación pulverización-decoloración.

(2) no disponible.

Estos datos ponen de manifiesto que con el uso de presiones relativas menores que 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado en el reactor, los mejores resultados de pulverización-decoloración obtenibles se encuentran dentro del intervalo de 9-12 de la escala previamente descrita de 10-20, y que se obtiene una mejora inmediata de la característica pulverización-decoloración hasta un valor de 16 y más cuando la presión relativa se aumenta por encima de aproximadamente 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado, sobre la escala 10-20; el mejor resultado de 22 se obtiene cuando la presión del reactor se eleva a 3,52 kilogramos por centímetro cuadrado.

Según se ha indicado anteriormente, cuando el trabajo con presiones relativas mayores que 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado se combina con un exceso de oxígeno y una salida protegida por gas relativamente larga, se obtienen mejores características de poder de ocultación y

411837



1

brillo en el pigmento. Esta propiedad se mide de la manera siguiente.

PODER DE OCULTACION

5

Esta propiedad se mide en un esmalte arquitectónico cuya formula es la siguiente:

	<u>Gramos</u>
TiO <sub>2</sub> a ensayar . . . . .	500
Aceite secante alquídico de soja modificado. . . . .	170
Esencia mineral . . . . .	77

10

Esta mezcla se muele a bolas durante 5 horas a 80 vueltas por minuto en un molino de porcelana de 1,5 litros de 152 milímetros de diámetro exterior. Esta base de molienda se adelgaza luego de la manera siguiente:

	<u>Gramos</u>
Base . . . . .	112
Aceite secante alquídico de soja modificado. . . . .	135
Naftenato de plomo al 24%. . . . .	1,62
Cobalto al 6%. . . . .	0,65
Agente antidecapante . . . . .	0,25

20

Esta mezcla se agita durante 10 minutos en una lata de pintura herméticamente cerrada. La pintura se envejece durante la noche antes de medir su poder de ocultación. Se preparan similarmente las muestras testigo y normalizada.

DETERMINACION DEL PODER DE OCULTACION

25

Se aplica una película de pintura preparada sobre un Morest Chart Form O9, que es una tabla de papel brillante que tiene zonas negras y blancas, utilizando una cuchilla con una luz de 76 micras. Seca la película, se mide la reflectancia sobre los fondos blanco y negro utilizando un reflectómetro Gardner Automatic Multipurpose. A

30

4118370 FEB 1978



1

partir de esta lectura se determina la relación de contraste de la siguiente manera:

$$\text{Relación de contraste} = \frac{\text{Reflectancia sobre negro}}{\text{Reflectancia sobre blanco}}$$

5

Similarmente se determina la relación de contraste sobre un pigmento normalizado. El poder de ocultación relativo de las muestras está dado por:

$$\text{P.O.} = \frac{\text{Relación de contraste de la muestra}}{\text{Relación de contraste del patrón}} \times 100$$

10

ENSAYO DE LUSTRE

15

"Lustre" es un término utilizado para describir la lisura óptima de una superficie reflectora tal como una pintura de esmalte. El brillo de una superficie de pintura es afectado por las partículas gruesas del pigmento utilizado. La calidad del pigmento, en este sentido, se observa de la mejor manera preparando en realidad las pinturas bajo condiciones normalizadas y examinando ópticamente la superficie. Los productos del ejemplo y el testigo o patrón se incorporaron a un vehículo de resina alquídica sensible al lustre (esmalte de horno para automóviles Ford M30-J) y se diluyeron con disolvente volátil hasta consistencia de atomización y se atomizaron sobre unos tableros. Después de secar y hornear, los tableros se compararon en un medidor de lustre normalizado. En el medidor de lustre se dirige un haz de luz enfocado contra la superficie del esmalte con un ángulo de incidencia de 20 grados. Se dispone un dispositivo de medición fotoeléctrico que intercepta el haz reflejado y mide su intensidad. Las lecturas mayores del instrumento indican el mayor lustre dado que

25

30

4118370



1 las imperfecciones de la superficie provocan reflexión di-  
fusa cuya luz no llega al fotómetro. El medidor de lustre  
se normalizó con respecto a la intensidad de la luz inci-  
dente y la porción de luz reflejada que llegaba a la foto-  
5 célula, empleando al efecto una placa de vidrio correspon-  
diente a un valor sobre una escala de lustre arbitraria.  
Las muestras y testigos o patrones experimentales pueden  
así compararse y proporcionar una clasificación numérica  
significativa del lustre relativo.

10 EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra el efecto combinado de la  
presión elevada, al exceso de oxígeno y el uso de una sa-  
lida larga protegida con gas, sobre el poder de ocultación  
y las características del lustre del pigmento resultante.

15 Utilizando un reactor que tiene una pared de ni-  
quel foraminoso capaz de admitir nitrógeno gaseoso y que  
tiene 152 milímetros de diámetro interno por 686 milímetros  
de largo, se oxida tetracloruro de titanio de la manera si-  
guiente:

20 28,4 moléculas-kilogramo de  $TiCl_4$  y 0,445 molé-  
culas-kilogramo de  $AlCl_3$  por hora se introducen en forma  
de una mezcla vaporizada a la temperatura de  $450^{\circ}C$  en la  
entrada del reactor. Aire enriquecido con oxígeno hasta  
aproximadamente 50 moles por ciento de oxígeno se preca-  
25 lienta e introduce en el extremo de entrada a una tempera-  
tura de  $1.500-1.600^{\circ}C$ . Esta mezcla gaseosa contiene tam-  
bién 2,5 volúmenes por ciento de vapor de agua. Se agrega  
también  $KCl$  gaseoso en tal proporción que represente 3-15  
partes por millón con respecto al  $TiO_2$  producido. La co-  
30 rriente gaseosa que contiene oxígeno se introduce con un

411837<sup>20</sup>



1 caudal tal que da 34 a 36,3 moléculas-kilogramo por hora  
de oxígeno (O<sub>2</sub>), lo que representa 25 a 30% de exceso so-  
bre las necesidades teóricas. El caudal de sustancias reac-  
cionantes y la presión relativa de la zona de reacción de  
5 3,5 kilogramos por centímetro cuadrado se mantienen pro-  
porcionando presiones algo más elevadas en la fuente de  
sustancias reaccionantes y dosificándolas hacia el reactor  
donde se mantiene la presión deseada por medio del control  
de la válvula de descarga. El gas de purga, que es nitró-  
10 geno, se alimenta similarmente a la camisa de la pared de  
níquel a un caudal suficiente para mantener la temperatura  
interna de la pared foraminosa por debajo de aproximadamen-  
te 400°C. El caudal en este caso varía ampliamente y puede  
oscilar entre 454 y 908 kilogramos por hora. El límite su-  
15 perior no es crítico en lo que respecta a lograr la mejora  
del pigmento pero preferentemente se mantiene cerca del  
mínimo por razones económicas y para evitar la sobrecarga  
volumétrica del resto de la instalación donde se practica  
la recuperación del cloro. Las propiedades importantes del  
20 pigmento obtenido mediante este procedimiento se encuentran  
en A de la Tabla 4 juntamente con los valores de pigmentos  
de testigo.

El testigo B se obtiene de la misma manera pero  
con una presión relativa de la zona de reacción de solo  
25 0,7 kilogramos por centímetro cuadrado. Otro testigo que  
representa el uso de una salida purgada corta, de aproxi-  
madamente 229 milímetros, pero bajo igual presión y exceso  
de oxígeno aparece en C. El testigo D representa el producto  
de una cantidad casi estequiométrica de oxígeno con salida  
30 larga y alta presión. Todas las muestras reciben tratamien

411837

20 FEB 1954



1 tos de óxido hidratado, se desecan y micronizan.

TABLA IV

	A	B	C	D
5 Presión de reacción Kg/cm <sup>2</sup>	3,5	0,7	3,5	3,5
Diámetro de la salida (mm)	152	152	152	152
Longitud de la salida (mm)	686	686	229	686
Relación longitud/diámetro de la salida	4,5	4,5	1,5	4,5
10 Exceso de O <sub>2</sub> por ciento	25-30	25-30	25-30	10
Poder de ocultación <sup>(1)</sup>	110	98	99	100
Lustre	78	75	78	75
C/F	20	(-1)	20	20
15 Caudal de gas de purga <sup>(2)</sup>	680	680	252	680

(1) Se utilizó como patrón con T.O= 100 un pigmento de TiO<sub>2</sub> comercial comparable.

(2) Caudal de gas de purga N<sub>2</sub> en kilogramos por hora. Para la salida corta de C, se redujo el caudal en proporción a la longitud para lograr igual efecto de protección.

Además de la mejora en el factor de pulverización-decoloración, poder de ocultación y lustre, el producto obtenido mediante el uso simultáneo de las tres condiciones, es decir, alta presión, oxígeno en exceso y salida purgada con gas, con una relación de longitud a diámetro de al menos tres, presenta mejor dispersión de la pintura lustrosa preparada por agitación de baja cizalladura en lugar de molida. Ello significa que aparecen menos grumos de aglomerados de pigmento cuando la pintura se aplica a un medidor de finura Segman.



1

En resumen la Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

1.- Un procedimiento para preparar un pigmento de  $TiO_2$  rutilo mejorado en sus propiedades de resistencia a la pulverización, caracterizado por oxidar vapor de  $TiCl_4$  y de 0,1% a 10% en peso, con respecto al  $TiCl_4$  de  $AlCl_3$  evaporado, en un reactor cerrado con un gas que contiene oxígeno a temperaturas que varían de 900 a 1.700°C y durante toda la reacción mantener las sustancias reaccionantes y productos de reacción bajo una presión relativa de al menos 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado.

10

15

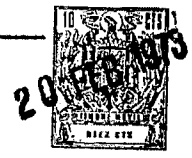
2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para producir  $TiO_2$  rutilo pigmentario mejorado con respecto a sus características de pulverización, caracterizado por hacer reaccionar dentro de una zona de reacción cerrada a unas temperaturas que varían de 900 a 1.700°C  $TiCl_4$  evaporado y 0,1% a 10% en peso, con respecto al  $TiCl_4$ , de  $AlCl_3$  evaporado con un gas que contiene oxígeno en presencia de 0,1% a 5% en volumen de vapor de agua, con respecto al volumen total de sustancias reaccionantes gaseosas, efectuar dicha reacción mientras se mantienen sobre las sustancias reaccionantes y los productos de reacción unas presiones que varían de aproximadamente 2,1 a 8,8 kilogramos por centímetro cuadrado por encima de la presión atmosférica, enfriar rápidamente el producto de reacción que contiene  $TiO_2$  a una temperatura menor de 600°C al descargarlo de dicha zona de reacción, y someter el pigmento de  $TiO_2$  resultante a un tratamiento de acabado.

20

25

30

*Handwritten signature or initials.*



411837

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para producir  $TiO_2$  de características mejoradas de resistencia a la pulverización, caracterizado por hacer reaccionar dentro de una zona de reacción cerrada a temperaturas que varían desde aproximadamente 1.200 a 1.500°C,  $TiCl_4$  gaseoso precalentado a temperaturas que varían desde 400 a 650°C, y de 0,1% a 3% en peso, con respecto al  $TiCl_4$ , de  $AlCl_3$  evaporado con un gas que contiene oxígeno precalentado a una temperatura de 1.500 a 1.800°C y que contiene de 0,1% a 5% en volumen de vapor de agua, con respecto al volúmen total de sustancias reaccionantes gaseosas, efectuar dicha reacción mientras se mantiene una presión que varía desde 2,1 hasta aproximadamente 3,5 kilogramos por centímetro cuadrado por encima de la presión atmosférica, enfriar rápidamente los productos de reacción que contienen  $TiO_2$  a una temperatura menor que 600°C al descargar de la zona de reacción, y someter luego el pigmento de  $TiO_2$  resultante a molienda de desintegración para mejorar sus características de textura.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, para producir pigmentos de dióxido de titanio que tiene mejor resistencia a la pulverización, poder de ocultación y lustre, caracterizado porque se hace reaccionar vapor de tetracloruro de titanio, de 0,1% a 10% en peso con respecto al  $TiCl_4$  de  $AlCl_3$  evaporado y oxígeno a temperaturas de 900 a 1.700°C. conduciéndose dicha reacción a una presión relativa superior a 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado y un exceso de oxígeno que varía de 15 a 50% sobre la exigencia estequiométrica, en una zona de reacción cuya porción terminal o de salida tiene una dimen

41183720 FEB



1

si3n longitudinal al menos triple de su di3metro, estando dicha porci3n de salida limitada lateralmente por una pared porosa enfriada por gas de purga que circula hacia adentro a trav3s de dicha pared.

5

5.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicaci3n 4, caracterizado porque se mezcla vapor de tricloruro de aluminio equivalente a 0,5 a 10% de  $Al_2O_3$  con respecto al  $TiO_2$  producido con el vapor de tetracloruro de titanio antes de la oxidaci3n.

10

6.- Se reivindica por 3ltimo como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducci3n que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PIGMENTO DE  $TiO_2$  RUTILO MEJORADO.

15

Todo seg3n queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de vinticinco p3ginas mecanografiadas.

Madrid, 20 de febrero 1.973

BERNARDO UNGRIA  
P.D.

20

25

30