

412907

19



412907

P - 53.740

JW/SB/P.123

Case N^o. 315

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: C09C, G01G

FC. 14-4-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA 20 años

a nombre de BRITISH TITAN LIMITED

entidad británica

con domicilio en Haverton Hill Road, Billingham,
Teesside, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO
DE TITANIO PIGMENTARIO"

(Clase Internacional C09c, G01g)

13.4.73

- 1 -

412907



Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de un pigmento, particularmente pigmento de dióxido de titanio.

De acuerdo con el presente invento un procedimiento para la producción de dióxido de titanio de características pigmentarias comprende formar una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio que contiene un silicato soluble en agua, añadir a la suspensión así formada una fuente ácida de un óxido soluble de zirconio, hafnio o titanio, mientras que se mantiene el pH de la suspensión en un valor de 1 a 3,5 y con lo cual se precipita un óxido de silicio hidratado sobre las partículas y elevar el pH de la suspensión para efectuar la precipitación completa del óxido hidratado de zirconio, hafnio o titanio sobre las partículas.

El procedimiento del presente invento implica generalmente el revestimiento de dióxido de titanio con un óxido de silicio hidratado y un óxido hidratado de zirconio, hafnio o titanio de una manera especificada. Inicialmente se prepara una suspensión de dióxido de titanio.

La suspensión de dióxido de titanio puede prepararse mezclando el pigmento con agua, con un agente dispersante, si es necesario, o la suspensión acuosa espesa puede obtenerse cuando se muele un pigmento de dió

412907



xido de titanio. El pigmento puede ser preparado por el procedimiento del "sulfato", en el cual se emplea ácido sulfúrico concentrado para digerir un mineral titanífero con subsiguiente disolución de la torta de digestión, hidrólisis y calcinación del dióxido de titanio purificado o alternativamente el pigmento puede ser el obtenido por oxidación en fase de vapor de un tetraháluro de titanio.

El pigmento de dióxido de titanio puede ser o bien la forma anatasa o bien la forma rutilo pero preferiblemente el pigmento es la forma rutilo. Usualmente el pigmento tiene un tamaño de partícula medio de 0,15 a 0,3 micras y preferiblemente de 0,2 a 0,25 micras.

Frecuentemente es deseable emplear un agente dispersante para favorecer la dispersión del dióxido de titanio en agua para formar una suspensión acuosa, particularmente en el caso de los pigmentos preparados por el procedimiento del "sulfato". Un agente dispersante típico es un silicato de metal alcalino, por ejemplo silicato de sodio y cuando tal silicato se emplea, después éste estará presente al comienzo del procedimiento de recubrimiento de acuerdo con el presente invento y por consiguiente, formará al menos una parte de la fuente del óxido de silicio hidratado.

Usualmente será necesario añadir a la sus-



412907

pensión acuosa de dióxido de titanio un silicato soluble en agua para formar la fuente del óxido de silicio hidratado. Típicamente, esta fuente es un silicato de metal alcalino tal como una de las formas disponibles en el comercio de silicato de sodio o silicato de potasio, pero preferiblemente es el silicato de sodio el que se emplea. La cantidad añadida dependerá de la cantidad de silicato de sodio ya presente como agente dispersante y de la cantidad de revestimiento de óxido de silicio hidratado que se desee depositar sobre el pigmento.

La precipitación del óxido de silicio hidratado sobre el pigmento se efectúa a un pH entre 1 y 3,5 en presencia de un óxido soluble de zirconio, hafnio o titanio. De hecho, es la interacción entre el óxido soluble, que es de naturaleza ácida, y el silicato la que efectúa la precipitación.

La precipitación se efectúa a un pH entre 1,0 y 3,5, más frecuentemente 1 a 3,0, y preferiblemente para el óxido de zirconio y hafnio el pH está entre 1,5 y 3 y para el óxido de titanio el pH está entre 2,5 y 3,5. Generalmente, el pH de la suspensión acuosa que contiene el silicato se reduce desde su pH alcalino inicial hasta no más de 3,5 antes de la adición de la fuente ácida de óxido soluble de zirconio, hafnio, o titanio o el óxido soluble propiamente dicho. La reducción del pH puede

412907



de efectuarse mediante la adición de un ácido, usualmente un ácido mineral tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Preferiblemente se añade el ácido tan rápidamente como sea posible.

5 Las especies de óxido soluble en ácidos pueden formarse in situ en la suspensión acuosa o pueden formarse antes de la adición a la suspensión acuosa. Una sal ácida soluble en agua de zirconio, hafnio o titanio puede añadirse a la suspensión acuosa mientras se
10 mantiene el pH entre 1,0 y 3,5 mediante la adición de un álcali usualmente de modo simultáneo con la sal soluble en agua.

Ejemplos de sales ácidas que pueden emplearse en calidad de fuente de óxido soluble de zirconio, hafnio o titanio son las sales inorgánicas solubles en agua tales como el sulfato de zirconio, cloruro de zirconio, sulfato de hafnio, sulfato de titanio o cloruro de titanio. Usualmente la sal se añadirá a la suspensión acuosa en forma de una solución acuosa.

20 El óxido soluble de zirconio o hafnio puede formarse antes de la adición a la suspensión acuosa añadiendo un álcali a una solución de una sal de zirconio o hafnio. La adición del álcali se detiene usualmente justo antes de que comience la precipitación de hidróxido
25 de metal insoluble. Para los mejores resultados la tempe-

412907

19.43.



5 ratura de la solución se mantiene a una temperatura de 60°C a 95°C, usualmente aproximadamente 90°C durante la formación de las especies solubles. Típicamente el hidróxido de sodio acuoso se añade a una solución acuosa de cloruro de zirconilo a 90°C.

10 Si se desea, puede añadirse una fuente de fosfato a la suspensión acuosa usualmente después de la adición de la solución de las especies de óxido solubles. Las fuentes típicas de fosfato son dihidrogenofosfato de sodio y ácido ortofosfórico.

15 Por adición de las especies formadoras de óxidos metálicos solubles o en su generación in situ a un pH entre 1,0 y 3,5 se produce la deposición de un óxido de silicio hidratado sobre las partículas de pigmento. Al mismo tiempo, tiene lugar la precipitación del óxido de metal hidratado. La operación en el pH más preferido al que tiene lugar la deposición asegura la máxima deposición del óxido de silicio hidratado y la mínima redisolución del óxido de silicio hidratado de la superficie.

20 Cuando la cantidad deseada de óxido de silicio hidratado ha sido depositada se eleva el pH de la suspensión acuosa para efectuar la precipitación completa del óxido de zirconio, hafnio o titanio hidratado. Usualmente, es necesario elevar el pH hasta un valor de 25 al menos 5 y frecuentemente el pH se eleva hasta al menos



412907

7,5, por ejemplo 8,5.

La cantidad de recubrimiento de óxido de silicio aplicada al pigmento es usualmente de 0,5 por ciento hasta 20 por ciento del peso de TiO_2 , preferiblemente de 2 por ciento hasta 6 por ciento en peso. La cantidad de óxido de zirconio, hafnio o titanio hidratado que se precipita sobre las partículas es usualmente de 0,1% expresada en forma de óxido, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso respecto al TiO_2 . Si se desea, puede añadirse inicialmente una pequeña cantidad de la fuente de óxido soluble de zirconio, hafnio o titanio al valor de pH apropiado para efectuar la precipitación y luego puede añadirse una cantidad adicional.

Se prefiere aplicar un revestimiento adicional de uno o más óxidos hidratados al pigmento recubierto después del tratamiento de acuerdo con el procedimiento del invento. Los óxidos hidratados típicos que pueden estar presentes en el recubrimiento adicional son los de aluminio, titanio, cerio, zirconio, zinc o de silicio. Por ejemplo, el recubrimiento puede formarse añadiendo a la suspensión del pigmento recubierto un compuesto hidrolizable soluble en agua o una mezcla del mismo o una solución del mismo y ajustar el pH para efectuar la precipitación del recubrimiento. La sal puede ser una o bien una sal de reacción ácida, en cuyo caso es usual



412907

elevar el pH de la suspensión hasta el menos 7 antes de la adición de la sal, o bien la sal puede ser una sal de reacción alcalina tal como aluminato de sodio cuando éste y el hidróxido de sodio pueden ser añadidos directamente a la suspensión acuosa del pigmento recubierto sin ajuste previo de pH en el procedimiento del invento. La adición inicial de aluminato de sodio sirve para aumentar el pH.

Finalmente el pH de la suspensión acuosa se ajusta usualmente hasta un valor en el margen de pH de 6,5 a 8,5 para obtener el pH del pigmento aglomerado final requerido y efectuar la precipitación completa del revestimiento adicional.

Usualmente, el revestimiento adicional contendrá un óxido hidratado, preferiblemente de aluminio, en una cantidad de 0,1% hasta 10% (en forma de óxido) en peso preferiblemente 0,5% a 5% en peso respecto al TiO_2 . Opcionalmente puede tambien estar presente un óxido de silicio hidratado en una cantidad de 0,1% a 10% (en forma de óxido) en peso respecto al TiO_2 , preferiblemente 0,25% a 5% en peso.

El pigmento recubierto se separa usualmente por filtración, de la suspensión acuosa, se seca y, si se desea, se muele con energía hidráulica.

Los pigmentos recubiertos obtenidos median-

412907



te el procedimiento del presente invento tienen una es-
tabilidad elevada cuando se usan en pinturas, en com-
paración con un pigmento que tiene un revestimiento de
óxido de silicio hidratado, óxido de aluminio hidratado,
5 y óxido de titanio hidratado, aplicado por métodos conven-
cionales.

El invento se ilustra en los siguientes
ejemplos en los que se hará referencia a los revestimien-
tos adicionales A ó B que se aplican como siguen:

10

REVESTIMIENTO ADICIONAL A

A la suspensión se añaden gota a gota el
equivalente de 0,25% de SiO_2 (en forma de una solución
acuosa de silicato de sodio que contiene el equivalente
15 de 100 gramos/litro de SiO_2) seguido por el equivalente
de 0,75 de Al_2O_3 (en forma de una solución de sulfato
de aluminio que contiene el equivalente de 100 gramos/
litro de Al_2O_3), estando las cantidades porcentuales basa-
das en el peso de TiO_2 . Finalmente la suspensión se neu-
20 traliza hasta un pH de 8,5 por adición de solución de
hidróxido de sodio.

REVESTIMIENTO ADICIONAL B

El pH de la suspensión acuosa se eleva a
25 10,5 mediante la adición de una solución acuosa de alu-

412907



minato de sodio que contiene hidróxido de sodio. La cantidad de aluminato de sodio añadida es suficiente para proporcionar el equivalente de 0,3 a 3,0% de Al_2O_3 respecto al TiO_2 . El pH de la suspensión se hizo luego descender hasta aproximadamente 6,5 por adición de ácido sulfúrico.

En los siguientes Ejemplos todas las cantidades porcentuales de reactivos están basadas en el peso de TiO_2 .

En los Ejemplos siguientes el pigmento de dióxido de titanio que se utilizó era un pigmento no recubierto que había sido preparado por oxidación en fase vapor de tetracloruro de titanio. El pigmento era un pigmento de tipo rutilo y se formó en una suspensión espesa en agua a una concentración de 200 gramos/litro. En todos los experimentos se mantuvo una agitación constante.

EJEMPLO 1

Una cantidad de suspensión acuosa espesa de pigmento de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó hasta $45^\circ C$ y se añadió durante un periodo de 25 minutos una solución acuosa de silicato de sodio, que contenía el equivalente de 100 gramos/litro de SiO_2 , en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 4% de SiO_2 . Luego se añadió a la suspensión

412907

19



ácido sulfúrico diluido para reducir el pH a 3,0. Se
añadió una solución acuosa de sulfato de zirconio que
contenia el equivalente de 270 gramos/litro expresados co-
mo ZrO_2 en una cantidad suficiente para introducir el
5 equivalente de 1% de ZrO_2 simultánea pero separadamente
con solución de hidróxido de sodio para mantener el pH
de la suspensión en 3,0. La adición de la solución de
sulfato de zirconio se efectuó durante un periodo de 30
minutos. Después se añadió solución de hidróxido de so-
10 dio para elevar el pH hasta 5,0 y finalmente se aplicó
el Revestimiento Adicional A.

El pigmento recubierto se recuperó, se
lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.

15 EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo 1 excepto que des-
pués de la adición de ácido sulfúrico para reducir el
pH a 3,0 la temperatura de la suspensión se elevó a
90°C antes de la adición de la solución de sulfato de
20 zirconio. Después de la adición de la solución de sul-
fato de zirconio simultáneamente con hidróxido de so-
dio la suspensión fue enfriada a 45°C y finalmente an-
tes de la aplicación del Revestimiento Adicional A se
añadió una cantidad de hidróxido de sodio suficiente pa-
25 ra elevar el pH hasta 8,5 en lugar de a 5,0.

412907



EJEMPLO 3

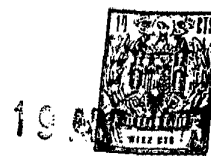
Una cantidad de la suspensión de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó a $45^{\circ}C$. A la suspensión se añadió una solución acuosa de silicato de sodio, que contenía el equivalente de 100 gramos/litro de SiO_2 , en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 4% de SiO_2 . Luego se añadió ácido sulfúrico diluido para reducir el pH hasta 3,0. Se añadió en un periodo de 25 minutos solución acuosa de sulfato de zirconio, que contenía el equivalente de 270 gramos/litro de ZrO_2 , en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 1% de ZrO_2 , simultánea pero separadamente con solución de hidróxido de sodio para mantener el pH a 3,0. Luego se añadió una solución acuosa de dihidrogenofosfato de sodio en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 0,45% de P_2O_5 .

Luego fue aplicado el Revestimiento adicional B con la cantidad de aluminato de sodio añadida, suficiente para introducir 0,8% de Al_2O_3 .

El pigmento recubierto obtenido se recuperó, se lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.

25 EJEMPLO 4

412907



Una cantidad de la suspensión de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó a $45^\circ C$. A la suspensión se le añadió solución acuosa de silicato de sodio, que contenía el equivalente de 100
5 gramos/litro de SiO_2 , en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 4% de SiO_2 en un periodo de 25 minutos. Luego se añadió a la suspensión ácido clorhídrico diluido para reducir el pH hasta 1,8. Se añadió una solución acuosa de cloruro de zirconilo, que
10 contenía el equivalente de 95 gramos/litro de ZrO_2 en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 1% de ZrO_2 , en un periodo de 30 minutos, simultánea- pero separadamente con solución de hidróxido de sodio para mantener el pH en 1,8. Luego se añadió una cantidad
15 adicional de solución de hidróxido de sodio para elevar el pH hasta 5,0.

Se aplicó el Revestimiento Adicional A.

Finalmente el pigmento recubierto, se recuperó, se lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.
20

EJEMPLO 5

Se repitió el Ejemplo 4 excepto que después de la adición de ácido clorhídrico a la suspensión
25 para reducir el pH hasta 1,5 la suspensión se calentó a

412907



90°C. Después de la adición simultánea de solución de cloruro de zirconio e hidróxido de sodio, la suspensión se enfrió a 45°C antes de la adición de más solución de hidróxido de sodio para elevar el pH a 8,5 en lugar de 5,0.

EJEMPLO 6

Una cantidad de la suspensión de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó a 45°C. Se añadió una solución acuosa de silicato de sodio, que contenía el equivalente de 100 gramos/litro de SiO_2 , en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 0,5% de SiO_2 . Luego se añadió ácido clorhídrico diluido para reducir el pH hasta 1,8 y se elevó la temperatura de la suspensión a 90°C. Simultánea pero separadamente se añadieron a la suspensión una cantidad adicional de suficiente solución acuosa de silicato de sodio, para introducir el equivalente de 1,5% de SiO_2 , y solución acuosa de cloruro de zirconilo, que contenía el equivalente de 95 gramos/litro de ZrO_2 , en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 1%, de ZrO_2 , para mantener el pH a 1,8. Luego se añadió una cantidad adicional de la solución de silicato de sodio en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 2,0% de SiO_2 y ácido clorhídrico para mantener el pH a



412907

1,8.

Luego se enfrió la suspensión a 45°C y se añadió una solución de hidróxido de sodio para elevar el pH hasta 8,5.

5 Finalmente se aplicó el Revestimiento Adicional A.

El pigmento recubierto se recuperó, se lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.

10 EJEMPLO 7

Una cantidad de la suspensión de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó hasta 45°C. A la suspensión se añadió en un período de 25 minutos una solución acuosa de silicato de sodio, que
15 contenía el equivalente de 100 gramos/litro de SiO_2 , en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 4% de SiO_2 . Luego se añadió a la suspensión ácido clorhídrico diluido para reducir el pH a 1,8.

Se añadió en un período de 25 minutos so-
20 lución acuosa de cloruro de zirconio, que contenía el equivalente de 90 gramos/litro de ZrO_2 en una cantidad suficiente para introducir 1% de ZrO_2 . Luego se añadió solución acuosa de dihidrogenofosfato de sodio en un período de 10 minutos en una cantidad suficiente para
25 introducir el equivalente de 0,45% de P_2O_5 .



412907

Finalmente se aplicó el Revestimiento Adicional B y la cantidad de aluminato de sodio añadida era suficiente para proporcionar el equivalente de 0,6% de Al_2O_3 . Se observó que durante la adición de la solución de cloruro de zirconilo el pH de la suspensión no descendía a un valor de menos de 3,0.

El pigmento recubierto se recuperó, se lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.

10 EJEMPLO 8

Se repitió el Ejemplo 7 excepto que después de la adición de ácido clorhídrico para reducir el pH a 1,8 la suspensión se calentó a 90°C y durante la adición de la solución de cloruro de zirconilo se añadió separada pero simultáneamente solución de hidróxido de sodio para mantener el pH a 1,8. Después de la adición de la solución de dihidrogenofosfato de sodio se aplicó el Revestimiento Adicional B pero empleando una cantidad de aluminato de sodio suficiente para introducir el equivalente de 0,45% de Al_2O_3 .

EJEMPLO 9

Una cantidad de la suspensión de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó hasta 45°C. Luego se añadió solución acuosa de silicato

412907

19



de sodio, que contenía equivalente de 100 gramos/litro de SiO_2 , en un período de 25 minutos, en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 4% de SiO_2 . Se añadió ácido clorhídrico diluido en cantidad suficiente para reducir el pH a 6,5 y luego la suspensión se calentó a 90°C. Luego se añadió una cantidad adicional de ácido clorhídrico diluido para reducir el pH a 1,8.

Luego se añadió solución acuosa de cloruro de zirconilo, que contenía el equivalente de 95 gramos/litro de ZrO_2 , en cantidad suficiente para introducir el equivalente de 1% de ZrO_2 , simultánea y separadamente con solución de hidróxido de sodio en una cantidad suficiente para mantener el pH en 1,8. Luego la suspensión se enfrió a 45°C y se añadió una cantidad adicional de solución de hidróxido de sodio para elevar el pH a 8,5. Finalmente se aplicó el Revestimiento Adicional A.

Finalmente el pigmento recubierto se recuperó, se lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.

EJEMPLO 10

Una cantidad de la suspensión de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó a

412907



45°C. A ésta se añadió una solución acuosa de silicato de sodio, que contenía el equivalente de 100 gramos/litro de SiO_2 , en una cantidad suficiente para introducir 4% de SiO_2 , en un periodo de 25 minutos. Se añadió a la suspensión ácido sulfúrico diluido para reducir el pH a 3,0. Se añadió a la suspensión una solución acuosa de sulfato de titanilo, que contenía 320 gramos/litro de TiO_2 , en una cantidad equivalente a 1% de TiO_2 simultáneamente y separadamente con una solución de hidróxido de sodio en cantidad suficiente para mantener el pH en 3,0.

Luego se añadió una cantidad adicional de solución de hidróxido de sodio para elevar el pH a 5,0 y además se aplicó el Revestimiento Adicional A.

Finalmente el pigmento recubierto se recuperó, se lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.

EJEMPLO 11

Se repitió el Ejemplo 10 excepto que después de la adición del ácido sulfúrico para reducir el pH a 3,0 la suspensión se calentó a 90°C. Finalmente se añadió suficiente solución de hidróxido de sodio para elevar el pH a 8,5 en lugar de 5,0.

25 EJEMPLO 12

412907



Una cantidad de la suspensión de dióxido de titanio que contenía 500 gramos de TiO_2 se calentó a $45^{\circ}C$. A esta suspensión se añadió, en un período de 25 minutos solución acuosa de silicato de sodio, que contenía el equivalente de 100 gramos/litro de SiO_2 , en una cantidad equivalente a 4% de SiO_2 . Luego se rebajó el pH de la suspensión a 3,0 por adición de ácido sulfúrico diluido.

Luego se añadió una solución de sulfato de titanilo, que contenía el equivalente de 320 gramos/litro de TiO_2 , en un período de 20 minutos, en una cantidad suficiente para introducir el equivalente de 1% de TiO_2 , separada pero simultáneamente con solución de hidróxido de sodio para mantener el pH en 3,0.

Una solución acuosa de dihidrogenofosfato de sodio fue añadida luego en tal cantidad que se introdujo el equivalente de 0,45% de P_2O_5 .

Finalmente se aplicó el Revestimiento Adicional B empleando una cantidad de aluminato de sodio equivalente a 0,8% de Al_2O_3 .

El pigmento recubierto se recuperó, se lavó, se secó y se molió con energía hidráulica.

Los pigmentos producidos en los Ejemplos precedentes fueron ensayados para determinar su opacidad, brillo y proporción de estabilidad cuando están incorpora-

412907

19A



dos en pinturas.

La opacidad del pigmento se midió deter-
minando la reflectancia de una película de pintura que
contiene el pigmento en un panel de vidrio que estaba
5 colocado en contacto óptico con una baldosa negra. La
reflectancia se midió en un colorímetro de Harrison.
La pintura estaba basada en una resina alquídica modifi-
cada en gran extensión con pentaeritrita y aceite, que
contenia el pigmento particular en una concentración vo-
10 lumétrica de pigmento de 10%.

El brillo del pigmento se determinó incor-
porando el pigmento en un esmalte acrílico de secado a la
estufa y midiendo el brillo directamente en un medidor de
brillo.

15 La proporción de estabilidad se midió ex-
poniendo una muestra de una pintura acrílica de secado a
la estufa en un aparato producto de clima artificial y
determinando la pérdida de peso. Un pigmento patrón incor-
porado en una pintura similar se expuso análogamente y
20 determinó la pérdida de peso de la pintura patrón. La
proporción de estabilidad se determinó de acuerdo con
la fórmula:

$$\text{Proporción de Estabilidad} = \frac{\text{pérdida de peso de la pintura ensayada}}{\text{pérdida de peso de la pintura patrón}}$$

25

412907



El pigmento patrón empleado en la pintura patrón para determinar la proporción de durabilidad se seleccionó de pigmentos existentes en el comercio y fue uno que se consideró tenía una alta estabilidad y un

5 comportamiento aceptable en muchas aplicaciones. El pigmento era un dióxido de titanio tipo rutilo preparado por el procedimiento del "sulfato" que estaba recubierto con un óxido de silicio hidratado en una cantidad de 1,3% en forma de SiO_2 , un óxido de aluminio hidratado en una

10 cantidad de 2% en forma de Al_2O_3 y un óxido de titanio hidratado en una cantidad de 1,5% de TiO_2 respecto al peso de TiO_2 en el pigmento.

Los resultados de las medidas anteriores fueron comparados con los obtenidos con una pintura que

15 contenía un pigmento del que se sabía que poseía una estabilidad extremadamente elevada. Este pigmento testigo preparado por recubrimiento de dióxido de titanio preparado por el procedimiento del "cloruro", por adición a una suspensión acuosa del pigmento de una solución de

20 silicato de sodio simultáneamente con un ácido diluido para mantener el pH de la suspensión en 9, seguido por la aplicación de un revestimiento exterior de alúmina hidratada. La cantidad de sílice hidratada depositada era 4%, expresada en forma de SiO_2 y la cantidad del recubrimiento

25 de alúmina hidratada era 2% expresado como Al_2O_3 , ambos

412907



en peso con respecto al TiO_2 .

Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla siguiente:

5	Pigmento del Ejemplo N°.	Opacidad	Brillo	Proporción de estabilidad
	1	487,0	90,5	0,91
	2	486,5	90,0	0,81
	3	486,0	91,5	0,70
10	4	487,0	91,5	0,88
	5	485,5	90,5	0,84
	6	484,0	86,0	0,89
	7	487,5	91,0	0,79
	8	488,0	90,5	0,72
15	9	485,0	87,0	0,74
	10	485,0	92,0	0,93
	11	488,5	90,0	0,90
	12	485,0	92,0	0,82
	Testigo	487,5	87,0	0,94

20

Los resultados anteriores muestran de un modo completamente claro la superioridad de los pigmentos preparados de acuerdo con los Ejemplos en cuanto respecta a estabilidad y brillo. Las opacidades de los pigmen-

25

412907

19



tos son sustancialmente iguales a la del pigmento testigo.

Los experimentos descritos en los Ejemplos 1 a 12 pero empleando un compuesto de hafnio en lugar de los compuestos de zirconio o de titanio producian pigmentos similares.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 23 de Marzo de 1972 bajo el Nº. 13725/72 (provisional), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la producción de dióxido de titanio pigmentario por formación de una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio que contienen un silicato soluble en agua y una fuente de otro

15.4.73

- 23 -

412907



compuesto hidrolizable y precipitación de un revestimiento de óxido hidratado, caracterizado porque se añade a la suspensión de dióxido de titanio que contiene un silicato una fuente ácida de un óxido de zirconio, hafnio o titanio soluble mientras que se mantiene el pH de la suspensión en un valor de 1 a 3,5 y con lo cual se precipita un óxido de silicio hidratado sobre las partículas y elevar el pH de la suspensión para efectuar la precipitación completa de un óxido hidratado de zirconio, hafnio o titanio sobre las partículas.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el pH de la suspensión se mantiene en un valor de 1,0 a 3,0.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fuente ácida de un óxido soluble de zirconio o hafnio se añade a la suspensión mientras que se mantiene el pH en un valor de 1,5 a 3, y la fuente ácida de un óxido de titanio soluble se añade a la suspensión mientras que se mantiene el pH en un valor de 2,5 a 3,5.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el óxido soluble se genera en la suspensión por adición a la suspensión de un álcali simultáneamente con la fuente ácida.

15.4.73

412907

19 FEB



5^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade a la suspensión acuosa una fuente de fosfato después de la adición de la fuente ácida del
5 óxido soluble.

6^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el pH de la suspensión se eleva hasta al menos 5, preferiblemente al menos 7,5, para efectuar la
10 precipitación completa del óxido hidratado de zirconio, hafnio o titanio.

7^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de óxido de silicio hidratado precipitado es de 0,5% a 20% preferiblemente de 2% a
15 6%, expresada en forma de SiO_2 en peso con respecto al TiO_2 .

8^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque la cantidad de
20 óxido hidratado de zirconio, hafnio o titanio que se precipita es de 0,1% a 15%, preferiblemente de 0,5% a 5%, expresado en forma de óxido en peso con respecto a TiO_2 .

9^a.- Un procedimiento de acuerdo con la
25 reivindicación 8^a, caracterizado porque inicialmente se

15.4.73

412907

19



añade a la suspensión suficiente fuente ácida del óxido soluble para precipitar el óxido de silicio hidratado seguido por el resto de la fuente ácida.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
5 cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de la precipitación del óxido hidratado de zirconio, hafnio o titanio se aplica un recubrimiento adicional añadiendo a la suspensión de dióxido de titanio un compuesto hidrolizable soluble en
10 agua de aluminio, titanio, cerio, zinc, zirconio o silicio y se ajusta el pH de la suspensión para efectuar la precipitación completa del recubrimiento.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una
15 cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el dióxido de titanio es un pigmento de dióxido de titanio de tipo rutilo preparado por oxidación en fase vapor de un tetrahaluro de titanio.

12ª.- Un procedimiento para la producción de dióxido de titanio pigmentario.

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

15.4.73

412907

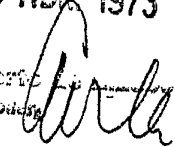


Esta Memoria consta de veintisiete hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P. A.

19 APR 1973

Alberto
ker troude



15-4-73
BPD/.