

417124



417124

P.- 54.998

JR/SB/P.546  
E 69/72

A3 417.124 760301 C 01 G 23/047

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C. 4-7-75

Int. Cl.: C01G, C09C

Para solicitar: PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

A nombre de: BRITISH TITAN LIMITED

Entidad: británica

Establecida en: Haverton Hill Road, Billingham,  
Teesside, Inglaterra

Por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DE DIOXIDO  
DE TITANIO QUE LLEVAN EN SU SUPERFICIE UN FOSFATO DE ALUMINIO"  
(Clase Internacional C01g, C09c )

417124



El presente invento se refiere a la producción de pigmentos de dióxido de titanio mejorados y a pinturas de emulsión acuosa que los contienen.

5 Los pigmentos de dióxido de titanio, particularmente los pigmentos de rutilo han originado dificultades cuando se han incorporado en pinturas de emulsión acuosa debido a su reactividad con los medios de la pintura. Esto puede dar como resultado la "gelificación" de las pinturas, particularmente durante el almacenamiento.

10 Con el fin de superar este fenómeno un método que se adopta comúnmente es aumentar la concentración del agente dispersante, por ejemplo silicato o fosfato de sodio, en la pintura. Tal aumento en la concentración de agente dispersante es generalmente indeseable puesto que tiende a reducir la resistencia de la  
15 pintura al fregado y también a aumentar la eflorescencia de las pinturas.

Un objeto del presente invento es crear un procedimiento para la producción de pinturas de emulsión acuosa mejoradas y pigmentos de dióxido de titanio que sean particularmente  
20 adecuados para empleo en tales pinturas.

Consiguientemente, el presente invento comprende una pintura de emulsión acuosa que contiene partículas de dióxido de titanio pigmentario en la superficie de las cuales ha sido precipitado un fosfato de aluminio.

25 El método preferido de producir los pigmentos de dióxido

417124



xido de titanio que llevan en su superficie un fosfato de aluminio es por formación de una dispersión acuosa de partículas de dióxido de titanio; añadir a esta dispersión un compuesto soluble en agua de aluminio, después de ello añadir a la dispersión un ácido fosfórico o uno de sus compuestos solubles en agua; ajustar el PH de la dispersión a un valor de al menos 6, y preferiblemente de al menos 7, y recuperar las partículas de dióxido de titanio que llevan el fosfato de aluminio.

La adición a la dispersión del compuesto de aluminio soluble en agua seguida por la adición del ácido fosfórico, o uno de sus compuestos solubles en agua, y la precipitación de aluminio y fosfato se ha encontrado que imparte al dióxido de titanio una actividad disminuida cuando se incorpora en pinturas de emulsión acuosa, comparada con la adición de los compuestos en el orden inverso antes de la precipitación, es decir la adición del ácido fosfórico, o uno de sus compuestos soluble en agua, seguida por el compuesto de aluminio.

Es posible en la precipitación de aluminio y fosfato sobre las partículas de dióxido de titanio que la totalidad de los compuestos presentes no sean precipitados sobre las partículas como fosfato de aluminio aunque se hace referencia a tal compuesto y este invento no está restringido a la precipitación de la totalidad del aluminio y el fosfato sobre las partículas en la forma de un fosfato de aluminio.

La dispersión acuosa se forma preferiblemente en pre-

417124



5       sencia de un agente dispersante, por ejemplo un silicato, hidróxi-  
do y/o fosfato, polifosfato de sodio o un agente dispersante orgá-  
nico. Las cantidades convenientes de tales agentes dispersantes se  
encuentran en el intervalo de 0,2% a 1% (en peso respecto a  $TiO_2$ )  
aunque según se desee pueden emplearse cantidades mayores o meno-  
res.

10       Las partículas de dióxido de titanio pueden ser prin-  
cipalmente de la forma anatasa o rutilo. Si dichas partículas son  
principalmente de la forma rutilo deben contener al menos 90% y  
preferiblemente al menos 95% de esta forma.

15       Las partículas de dióxido de titanio se obtienen nor-  
malmente ya sea por el procedimiento del "sulfato" o por oxidación  
en fase vapor de un tetrahaluro de titanio, particularmente tetra-  
cloruro de titanio. En el primer caso las partículas se calcinar  
normalmente por calentamiento a una temperatura de al menos 600°C  
y en ambos casos las partículas se someten normalmente a diversas  
moliendas y procedimientos de hidroclasificación para reducir las  
al tamaño pigmentario antes de la dispersión.

20       Antes o después de la adición del compuesto de alumi-  
nio soluble en agua a la dispersión pueden añadirse, si se desea,  
otros diversos compuestos como agentes de recubrimientos adiciona-  
les, por ejemplo, pueden añadirse sales solubles en agua de tita-  
nio, cerio, zirconio y/o estaño, tales como los sulfatos o cloru-  
ros. Se cree que estos compuestos son, al menos en parte, precipi-  
25       tados sobre las partículas de dióxido de titanio en forma de óxi-

417124



dos hidratados.

Las partículas de dióxido de titanio pueden también ser recubiertas con óxidos hidratados de silicio como se describe más adelante en esta memoria descriptiva.

5 El compuesto soluble en agua de aluminio es preferiblemente una sal de aluminio, particularmente una sal de un ácido mineral tal como el sulfato, cloruro o nitrato. Si se desea, pueden también emplearse sales con ácidos orgánicos, por ejemplo acetato de aluminio.

10 En el método preferido después de la adición del agua, el compuesto de aluminio soluble (y otros compuestos de recubrimiento, si se desean) se añaden luego el ácido fosfórico o el compuesto soluble en agua de este ácido. Se prefiere que el ácido fosfórico sea el ácido orto- o piro-fosfórico, particularmente el primero  
15 o una sal soluble en agua de estos ácidos. Las sales de metales alcalinos son muy convenientes. Pueden emplearse las sales del ácido en las cuales uno o más de uno de los átomos de hidrógeno disponible estén reemplazados por un metal, por ejemplo el dihidrógeno-orto-fosfato sódico, hidrógeno-orto-fosfato disódico u orto-fosfato tri-  
20 sódico.

Se prefiere añadir el compuesto de aluminio y el ácido fosfórico o uno de sus componentes en cantidades que formen una relación molar en el margen de 1:1 a 2:1 de  $Al_2O_3:P_2O_5$  sobre las partículas del pigmento pero también pueden emplearse, si se desea,  
25 otras cantidades. Es aconsejable no formar una relación molar menor

417124



de 3:1 de  $Al_2O_3:P_2O_5$  sobre las partículas en el procedimiento del presente invento.

5 Se añade convenientemente suficiente cantidad de los dos compuestos para producir una cantidad de recubrimiento sobre el pigmento (expresada como fosfato de aluminio) en el margen de 0,5% a 10% en peso del dióxido de titanio, preferiblemente una cantidad en el margen de 2,0 a 5% en peso.

10 Después de la adición del ácido fosfórico o uno de sus compuestos solubles en agua el valor del pH de la dispersión se ajusta para provocar la precipitación del aluminio y el fosfato (junto con otros agentes de recubrimiento, si se encuentran presentes). El valor del pH de la dispersión después de la adición del compuesto de aluminio se encuentra normalmente por debajo de un pH igual a 6, bien debido a la presencia de ácido libre o a la hidrólisis del compuesto de aluminio, particularmente si este último es  
15 una sal de un ácido mineral fuerte y es por lo tanto normalmente necesario añadir un álcali a la dispersión para precipitar el aluminio y el fosfato sobre las partículas. Entre los álcalis adecuados se encuentran los hidróxidos o carbonatos de metal alcalino o  
20 amonio, particularmente los que contienen sodio o el radical amonio.

25 Puede ser conveniente emplear un silicato de metal alcalino, tal como silicato de sodio como parte del agente neutralizante puesto que éste también provoca la precipitación de la

417124



sílice sobre las partículas así como el aluminio y el fosfato y esto se ha encontrado que ayuda adicionalmente a reducir la reactividad del pigmento en las pinturas de emulsión acuosa.

5           Convenientemente puede emplearse suficiente silicato de metal alcalino para dar una cantidad de sílice comprendida en el intervalo de 0,1% a 2,0% preferiblemente una cantidad en el intervalo de 0,5% a 1,0% en peso sobre  $TiO_2$ .

10           Se añade suficiente base para ajustar el pH de la dispersión a un valor de al menos 6 y preferiblemente al menos 7. Los valores de pH en el margen de 7 a 10, particularmente 7 a 8 son los preferidos.

15           Las partículas pigmentarias de dióxido de titanio tratadas pueden luego recuperarse por cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo por filtración, lavado, secado y molienda final, adecuadamente en un molino de energía fluida.

20           Cuando se preparan pinturas de emulsión acuosa de acuerdo con el presente invento las partículas de dióxido de titanio pigmentario que llevan el fosfato de aluminio se dispersan generalmente en agua (que puede contener un agente dispersante inorgánico tal como silicato, fosfato o polifosfato de sodio o, si se desea, un compuesto orgánico tal como compuestos aminohidroxílicos) para dar una dispersión de la concentración en volumen de pigmento deseada, después de lo cual puedan añadirse los otros constituyentes de la pintura, por ejemplo, como una mezcla que contiene un polímero formador de película emulsificado.

25

417124

373



Ejemplos de polímeros formadores de películas que pueden añadirse a las dispersiones de óxido de titanio acuosas en tales procedimientos son polímeros de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos que tienen de dos a ocho átomos de carbono, tal como acetato de vinilo; polímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, tales como acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, propilo o butilo; polímeros de acrilonitrilo; polímeros de cloruro de vinilideno; polímeros de estireno o butadieno o copolímeros de estas sustancias o copolímeros de estireno o butadieno y diésteres de los ácidos maleico o fumárico.

Además de los polímeros formadores de película pueden incorporarse otros materiales para formar pinturas de emulsión, por ejemplo agentes espesadores tales como éteres de celulosa y/o sales de poliacrilato; cargas inorgánicas; pigmentos de tinción; agentes conservadores tales como fenol o derivados de mercurio; inhibidores de la corrosión tales como benzoato o nitrito de sodio y/o cuadyuvantes de formación de película tales como acetato de celulosa.

Otro método de formar las pinturas de emulsión acuosa es mezclar las partículas de dióxido de titanio que llevan un fosfato de aluminio, agua, monómero o monómeros que pueden ser polimerizados a un polímero formador de película y un agente tensioactivo capaz de "igualar" el pigmento en el monómero(s), y después de ello polimerizar el(los) monómero(s), por ejemplo en forma de emul

417124



sión acuosa.

Los Ejemplos siguientes muestran varias realizaciones del presente invento.

5

#### EJEMPLO 1

Dos litros de una suspensión que contienen 500 g de pigmento de dióxido de titanio de la forma rutilo previamente calcinado, hidroclasificado y dispersado fueron agitados continuamente en un recipiente y a esta suspensión se añadieron lentamente  
10 100 ml de una solución de sulfato de titanilo que contenía 50 g/litro (estimado como  $TiO_2$ ). La agitación se continuó durante 10 minutos después de que se hubo completado la adición anterior y se añadieron lentamente 100 ml de solución de sulfato de aluminio que contenía 66 g/litro (como  $Al_2O_3$ ). La agitación fue continuada de nuevo durante 10 minutos después de que se hubo completado la adición.  
15

Se añadieron lentamente setenta y dos ml de solución de ácido orto-fosfórico (que contenía 175 g/litro), seguidos después de agitación durante aproximadamente 15 minutos, por aproximadamente 315 ml de solución de carbonato de sodio (que contenía  
20 146 g/litro de  $Na_2CO_3$ ) para dar un pH de 7,5. La agitación fue continuada durante 15 minutos más y la suspensión fue filtrada y el sólido lavado y secado  $120^\circ C$ .

El pigmento contenía 1% en peso de  $TiO_2$  (como recubrimiento) y 3,2% de aluminio y fósforo (estimados como ortofosfato  
25

417124



de aluminio). La relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  era 1:1.

#### EJEMPLO 2

5                   Tres litros de una suspensión que contenía 735 g de  
un pigmento de dióxido de titanio de la forma rutilo previamente  
calcinado, hidroclasificado y dispersado fueron agitados continua-  
mente en un recipiente. A esta suspensión se añadieron lentamente  
10                   225 ml de una solución de sulfato de titanilo (que contenía 49  
g/litro estimados como  $\text{TiO}_2$ ). Diez minutos después de que se hubo  
completado la adición anterior se añadieron lentamente 225 ml de  
una solución de sulfato de aluminio (que contenía 65,6 g/litro cal-  
culado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y diez minutos más tarde se añadieron 500 ml de  
15                   una solución de orto-fosfato trisódico (que contenía 110 g de  
 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

Después de agitar durante 15 minutos, se añadieron len-  
tamente 280 ml de solución de carbonado de sodio (que contenía 146  
g/litro) para dar un pH de 7,3 y la agitación se continuó durante  
15 minutos. La suspensión fue luego filtrada, y el sólido lavado  
20                   y secado a  $120^\circ\text{C}$ .

El producto contenía 1,5% en peso de  $\text{TiO}_2$  (como recu-  
brimiento) y 4,8% de aluminio y fósforo (estimado como ortofosfato  
de aluminio). La relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  era 1:1.

25

417124



EJEMPLO 3

Tres litros de una suspensión que contenía 685 g de pigmento de dióxido de titanio de la forma rutilo previamente calcinado, hidroseparado y dispersado fueron agitados continuamente en un recipiente. A esta suspensión se añadieron lentamente 138 ml de una solución de sulfato de titanilo (que contenía 50 g/litro estimado como  $TiO_2$ ). Diez minutos después de que se hubo efectuado la adición anterior se añadieron lentamente 138 ml de una solución de sulfato de aluminio (que contenía 66 g/litro estimado como  $Al_2O_3$ ) y diez minutos después de que esta adición se hubo completado se añadieron lentamente 67 ml de una solución de ácido ortofosfórico que contenía 175 g/litro de  $H_3PO_4$ ). Después de agitar durante 15 minutos se añadieron aproximadamente 350 ml de solución de carbonato de sodio (que contenía 146 g/litro de  $Na_2CO_3$ ) para llevar el valor del pH hasta 7,6. La suspensión fue filtrada y el sólido lavado y secado a  $250^\circ C$ .

El pigmento contenía 1% en peso de  $TiO_2$  (como recubrimiento), 1,33% de aluminio (como  $Al_2O_3$ ) y 1,27% de fósforo (como  $P_2O_5$ ) dando una relación molar de  $Al_2O_3:P_2O_5$  de 3:2.

Los pigmentos secos obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 fueron examinados en cuanto a su reactividad en pinturas de emulsión acuosa como sigue:

Los pigmentos fueron molidos en molinos de bolas durante 16 horas en 60 g de agua que contenía 0,25 g de polifosfato de

417124



sodio.

Esta suspensión fue añadida a 167 g de una suspensión de poli(acetato de vinilo) (que contenía 60% de sólidos) la cual fue elegida deliberadamente por su inestabilidad en presencia de pigmento de  $TiO_2$  reactivo.

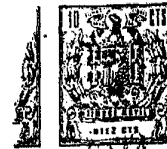
La reactividad del pigmento, tal como se muestra por un aumento en la viscosidad de los medios, fue comparada con la del pigmento de rutilo convencional recubierto con  $Al_2O_3$  (2%) y  $TiO_2$  (1,5%) incorporado en condiciones similares en la emulsión de poli(acetato de vinilo).

Los resultados obtenidos se exponen a continuación:

	Tiempo de almacenamiento	Nada	14 días	28 días	56 días
1/2)	Viscosidades medias de los medios que contienen los pigmentos de los Ejemplos 1 a 3 (poises)	1	1,2	1,8	3,0
20	Viscosidad de los medios que contienen el pigmento convencional ( $TiO_2$ + recubrimiento de $Al_2O_3$ ) (poises)	10,8	gelificado	—	—

25

417124



(Las viscosidades fueron medidas a un régimen de cizallamiento de  $125,4 \text{ seg}^{-1}$ ).

#### EJEMPLO 4

5

Tres litros de una suspensión que contenía 741 g de un dióxido de titanio de la forma rutilo previamente calcinado, hidroclasificado y dispersado fueron agitados continuamente en un recipiente.

10

A esta suspensión se añadieron lentamente 149 ml de una solución de sulfato de titanilo (que contenía 49,8 g/litro estimado como  $\text{TiO}_2$ ) y 10 minutos después de que se hubo completado la adición anterior se añadieron lentamente 149 ml de una solución de sulfato de aluminio (que contenía 66,4 g/litro estimado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), seguidos 10 minutos más tarde por 122 ml de una solución de ácido orto-fosfórico (que contenía 155 g/litro de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

15

Después de agitar durante 15 minutos, se añadieron aproximadamente 600 ml de solución de carbonato de sodio (que contenía 150 g/litro de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para dar un pH de 7,5 y la agitación fue continuada durante 15 minutos más.

20

La suspensión fue luego filtrada y los sólidos lavados y secados a  $120^\circ \text{C}$ .

Este producto fue designado Pigmento A.

25

Un pigmento similar al descrito anteriormente fue tratado con cantidades similares de los compuestos, siendo la única

417124



5       diferencia que fue invertido el orden de adición del sulfato de aluminio y el ácido fosfórico. Se añadió primeramente la solución de ácido ortofosfórico, seguida por las soluciones de sulfato de titanilo y sulfato de aluminio. Finalmente se añadió la solución de carbonato de sodio para dar un valor de pH de 7,5.

La suspensión fue luego filtrada y los sólidos lavados y secados a 120° C.

El producto fue designado Pigmento B.

10       Ambos Pigmentos A y B contenían 1% en peso de TiO<sub>2</sub> (como recubrimiento) y 3,2% de aluminio y fósforo (estimados como ortofosfato de aluminio).

Los pigmentos secos obtenidos fueron examinados en cuanto a su reactividad en pinturas de emulsión acuosa como se ha descrito anteriormente.

15       La reactividad de los pigmentos, como se muestra por un aumento en la viscosidad de la pintura fue comparada después de 21 días de almacenamiento.

20       La viscosidad de la pintura que contenía el Pigmento B era marcadamente más elevada que la de la que contenía el Pigmento A, mostrando la reactividad sustancialmente mayor del Pigmento B.

417124



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención, propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por 10 años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de pigmentos de dióxido de titanio que llevan en su superficie un fosfato de aluminio, que comprende formar una dispersión acuosa de partículas de pigmento de dióxido de titanio; añadir a esta dispersión un compuesto soluble en agua de aluminio, después de  
15 ello añadir a la dispersión ácido fosfórico o uno de sus compuestos solubles en agua; ajustar el pH de la dispersión hasta un valor de al menos 6 y preferiblemente de al menos 7 y recuperar las partículas de dióxido de titanio que llevan el fosfato de aluminio.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, de donde las partículas de dióxido de titanio están también recubiertas con un óxido hidratado de titanio, cerio, zirconio, estaño y/o silicio.

25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en donde las partículas de dióxido de titanio se recubren con un óxido hidratado de silicio en una cantidad en el intervalo



417124



de 0,1% a 2%.

5 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de procedimiento precedentes, en donde el compuesto soluble en agua de aluminio es sulfato, cloruro, nitrato o acetato de aluminio.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido fosfórico o el compuesto soluble en agua del mismo es ácido ortofosfórico o pirofosfórico o una de sus sales de metal alcalino.

10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en donde el compuesto soluble en agua de ácido fosfórico es hidrógeno-ortofosfato sódico, hidrógeno-ortofosfato disódico u ortofosfato trisódico.

15 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se añade suficiente compuesto de aluminio soluble en agua y ácido fosfórico o un compuesto del mismo para proporcionar sobre las partículas una relación molar de  $Al_2O_3:P_2O_5$  en el intervalo de 1:1 a 2:1.

20 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el valor del pH de la dispersión se ajusta mediante la adición de un hidróxido o carbonato de metal alcalino o amonio.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en donde se añade también un silicato de metal alcalino.

25 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-



417124



vindicaciones precedentes, en donde el pH de la dispersión se ajusta hasta un valor en el intervalo de 7 a 10, particularmente a un valor en el intervalo de 7 a 8.

5 11ª.- Un procedimiento para la preparación de pigmentos de dióxido de titanio que llevan en su superficie un fosfato de aluminio.

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

10 Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

-6 FEB. 1974

Madrid,

P. A.

Fernando de Eizaburu  
Per Fodet

15

20

25

5-9-73

- 17 -