



23 JUL 1973

P.- 55.365

Case T-742

418402

Int. Cl.<sup>2</sup>: C09C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar: PATENTE DE INVENCION por 20 años.

A nombre de: KRONOS TITAN-GmbH

Entidad: alemana

Establecida en: 5090 Leverkusen 1, República Federal Alemana.

Por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DE DIOXIDO DE TITANIO LIBREMENTE FLUYENTES Y RESISTENTES AL ALMACENAMIENTO"

(Clase Internacional C09c )



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de pigmentos de dióxido de titanio libremente fluyentes y resistentes al almacenamiento con buena dispersabilidad, debiendo entenderse como resistencia al almacenamiento el mantenimiento de la fluidez durante el almacenamiento del pigmento, eventualmente bajo carga de compresión.

A causa de la tendencia de éstas a adherirse y a desprender polvo, la manipulación de sustancias en forma de polvo muy finamente divididas, tales como pigmentos de dióxido de titanio, está ligada con dificultades al efectuar el transporte y la dosificación. Estas dificultades pueden evitarse mediante una granulación de los polvos para formar aglomerados libremente fluyentes.

Ya es conocido de la memoria de patente alemana 964.393 hacer libremente fluyentes y no desprendedores de polvo a óxidos y silicatos finamente divididos, empastándolos con agua, haciéndolos pasar a través de un tamiz y moldeándolos mediante un proceso de volteo para formar esferitas o bolitas. En este caso la aglomeración se efectúa pasando por la fase acuosa.

Para pigmentos este procedimiento no puede entrar en consideración, toda vez que empeoran en tal caso las propiedades ópticas y la dispersabilidad.

Por lo tanto se intentó también (véase DAS 1.041.472) granular polvos, especialmente pigmentos, en estado seco mediante tamizado clasificador y subsiguiente volteo.

Una desventaja de este procedimiento consiste, no obstante

23 OCT. 1953



5 te, en que los granulados capaces de fluir obtenidos de este modo tienen una resistencia a la compresión muy pequeña y durante el almacenamiento bajo carga de compresión, por ejemplo en sacos y en silos, pierden su libre fluidez o por el contrario empeoran considerablemente sus propiedades de dispersión.

Otro método de hacer capaces de fluir a sustancias en forma de polvo y/o de obtenerlas en dicho estado capaz de fluir, o bien de impedir su aglomeración, consiste en añadir a las sustancias pequeñas cantidades de óxidos de metales o de metaloides altamente dispersos (véase solicitud de patente alemana D 16.548), especialmente ácido silícico finamente dividido (véase DOS 1.642.998). La adición se efectúa o bien durante la molienda de las sustancias o bien tras su preparación mediante simple mezclado.

15 En el caso de pigmentos de dióxido de titanio, no obstante, mediante este tipo de mezclado con ácido silícico activo muy disperso no se obtiene ningún pigmento libremente fluyente y por lo tanto tampoco se obtiene ningún pigmento resistente al almacenamiento.

20 Todos los procedimientos hasta ahora propuestos no eran apropiados, por las razones explicadas, para producir pigmentos de dióxido de titanio capaces de fluir con buenas propiedades para el almacenamiento.

25 Se debía encontrar por lo tanto una posibilidad de transformar los pigmentos de dióxido de titanio, que de por sí tienen tendencia a desprender polvo y a adherirse, a continuación de su proceso de preparación usual, en una forma capaz de fluir y resistente



al almacenamiento, sin que aparezcan al mismo tiempo empeoramientos en las propiedades ópticas y en la dispersabilidad.

5 Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento tamizando el pigmento de dióxido de titanio molido y seco, y sometién-  
lo a un proceso de volteo en presencia de óxidos de metales o meta-  
loides altamente dispersos.

10 Con esta combinación de etapas de procedimiento de por sí conocidas sólo se obtienen pigmentos de dióxido de titanio con las propiedades deseadas si las diversas medidas individuales se lle-  
van a cabo en un determinado orden de sucesión. La adición de las  
sustancias altamente dispersas deberá efectuarse tras el tamizado o  
bien antes del proceso de volteo o bien ventajosamente durante el  
proceso de volteo, después de que los aglomerados de pigmento ya se  
15 hubieran redondeado y consolidado un poco. Si la sustancia altamen-  
te dispersa es agregada a la mezcla antes del tamizado, puede llegar  
se a dificultades en la aglomeración durante el proceso de volteo.  
También puede conducir a que sólo se obtengan granulados moderada o  
malamente resistentes al almacenamiento.

20 Mediante el tamizado se desmenuzan en primer término a-  
glomerados de pigmento gruesos adheridos consigo mismos, y se estre-  
cha la distribución de tamaños de partículas de los aglomerados de  
pigmento poco coherentes. La anchura de mallas del tamiz, que se es-  
coge preferiblemente entre 0,3 y 5,0 mm, especialmente entre 0,75 y  
2,0 mm, es conjuntamente determinante del tamaño de partículas de  
25 los pigmentos libremente fluyentes. Durante el subsiguiente volteo



en condiciones apropiadas, las partículas de pigmento son luego granuladas. Uno puede pensar que el efecto de la adición consiste en que los aglomerados de pigmento o los granulados de pigmento ya formados son rodeados por las sustancias altamente dispersas. Sin previo tamizado la granulación es sólo incompleta, a causa de la distribución de tamaños de grano, demasiado amplia, y la resistencia al almacenamiento es insatisfactoria.

Como aditivos altamente dispersos se prefieren óxidos de metales y de metaloides, especialmente ácidos silícicos altamente dispersos producidos por hidrólisis ígnea o precipitación y reducción a tamaño de micras, o dióxidos de aluminio y de titanio.

Además de ello pueden ser apropiadas también sustancias no coloreadas altamente dispersas con menor tendencia a la adherencia, tales como silicatos, fosfatos de metales alcalinos o alcalino-térreos, carbonatos de metales alcalino-térreos, jabones metálicos o polialcoholes.

También son apropiados en calidad de aditivos pigmentos de dióxido de titanio que por medio de un tratamiento hidrofobizante en un medio inorgánico y/u orgánico especial habían sido transformados en una forma poco adherente, la mayor parte de las veces fuertemente desprendedora de polvo. Tales pigmentos de dióxido de titanio poseen la ventaja de que no constituyen ninguna sustancia extraña en el pigmento libremente fluyente y por consiguiente no proporcionan ningún efecto de dilución. Los óxidos de metales y de metaloides preferidos son incoloros y químicamente inertes frente a pigmen-

100.3



tos de  $TiO_2$  así como también frente a las sustancias en las que son  
incorporados posteriormente los pigmentos. Con el fin de no perjudicar  
las propiedades ópticas de los pigmentos, tales como el brillo y el  
velado del brillo, así como tampoco la dispersabilidad, estos  
5 óxidos deben ser finamente divididos de modo suficiente y estar lo  
más libres que sea posible de partículas de agregados sinterizados  
o de aglomerados duros, dado que éstas no pueden ser desmenuzadas  
en la incorporación en pinturas de barnices o en materiales sintéticos.  
Dichos tipos de óxidos que pueden obtenerse en el comercio  
10 son amorfos a los rayos X o cristalinos; tienen superficies específicas,  
medidas de acuerdo con el método de BET, de 10 a 400  $m^2/g$ ,  
preferiblemente de 100 a 300  $m^2/g$ , y la mayor parte de las veces  
poseen tamaños medios de partículas de las partículas primarias de  
aproximadamente 10-20 nm. Mediante tratamiento ulterior apropiado,  
15 además de formas hidrófilas puede haber también formas hidrófobas.  
Dependiendo del pigmento de partida o de su sector de empleo, se  
prefiere una u otra de las formas. Las cantidades óptimas de adición  
deben ser determinadas para cada caso particular. Dependen del  
tipo de pigmento empleado y del tipo de óxido añadido. En general  
20 son suficientes de 0,1 a 5,0% de óxido altamente disperso, referido  
a la cantidad de pigmento de dióxido de titanio que ha de ser  
tratado, preferiblemente 0,25-2,0%.

El proceso de volteo con el fin de efectuar la granulación  
puede llevarse a cabo en los dispositivos utilizados usualmente  
25 para ello, tales como tambores rotatorios, tubos rotatorios o



bandejas rotatorias. Dicho proceso se puede llevar a cabo de modo discontinuo, por ejemplo en tambores rotatorios, así como también de modo continuo, por ejemplo en tubos rotatorios. Se prefieren modos de trabajo continuos en tubos rotatorios ligeramente inclinados. En este caso, mediante la incorporación de obstáculos apropiados pueden gobernarse el tiempo de permanencia y el movimiento de rotación del material. Pueden emplearse también sistemas de aparatos en los cuales estén combinados entre sí el tamiz y el tubo rotatorio.

El tamaño de las esferitas o bolitas de pigmento formadas durante la granulación, además de depender del tamizado, depende también del tiempo de permanencia bajo el movimiento de rotación (tiempo de volteo), de la altura o nivel de llenado en el dispositivo rotatorio y de la velocidad de rotación. Esta última deberá ser ajustada de modo tal que el pigmento ruede sobre el plano inclinado del material a granel. Si la velocidad es demasiado elevada, el pigmento cae de nuevo hacia abajo sin movimiento de rodadura ni de volteo, y si por el contrario es demasiado pequeña, la carga de pigmento resbala también sin movimiento de rodadura ni de volteo de manera discontinua desde la superficie de las paredes del dispositivo rotatorio.

En condiciones de tamizado y de volteo establecidas previamente, tales como el dispositivo de volteo y la velocidad de rotación, se influye ampliamente sobre el tamaño de partículas de las esferitas de pigmento, en el caso de un tiempo constante de volteo, dependiendo del grado de llenado y, en el caso de un grado de lle-



nado constante, dependiendo del tiempo de volteo. Cuanto mayor es el grado de llenado y cuanto más largo es el tiempo de volteo tanto mayores son en general las esferitas. Al aumentar el tiempo de volteo aumentan de modo general la resistencia al almacenamiento y la densidad aparente de los pigmentos capaces de fluir, pero por otro lado empeora la dispersabilidad.

Los tiempos de volteo necesarios para obtener la libre fluidez óptima pretendida deben ser determinados por lo tanto experimentalmente; se encuentran entre 1 y 120 minutos, preferiblemente entre 2 y 60 minutos.

El procedimiento de acuerdo con el invento puede ser utilizado para todos los pigmentos de  $TiO_2$  conocidos. Es apropiado tanto para tipos de anatasa como para rutilos, careciendo de importancia que éstos hayan sido preparados de acuerdo con el procedimiento al sulfato o el procedimiento al cloruro o según otro procedimiento cualquiera. Pueden haber sido tratados ulteriormente de manera conocida con compuestos orgánicos y/o inorgánicos.

Los pigmentos de  $TiO_2$  obtenidos de acuerdo con el procedimiento del invento se caracterizan por una excelente libre fluidez, no desprenden polvo y son bien resistentes al almacenamiento, lo cual se exterioriza en el mantenimiento de sus propiedades originales de fluidez después de almacenamiento y sollicitación por compresión. Sus propiedades ópticas y su dispersabilidad en aglutinantes y materiales sintéticos no son perjudicadas ni por el tratamiento mecánico ni por la adición del óxido finamente dividido. Son suscep-



tibles de emplearse universalmente y son apropiados especialmente para la pigmentación de materiales sintéticos. Las densidades aparentes de los pigmentos libremente fluyentes tratados de acuerdo con el invento pueden ser aumentadas hasta en un 50% en relación con las de los pigmentos no tratados.

Por medio de los Ejemplos que seguidamente se especifican deben explicarse con más detalle el invento y las ventajas logradas con él.

Para la evaluación de los pigmentos se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

1.- Libre fluidez.

La determinación de esta propiedad se efectuó ayudándose de un método descrito por K. Klein en "Seifen- Öle- Fette- Wachse" 94 (1968) páginas 853-854. Se basa en el principio del paso de los pigmentos a través de embudos normalizados. Como embudos sirvieron recipientes de vidrio similares a un reloj de arena con diferentes anchuras de salida. Los relojes de arena utilizados tenían un diámetro interno de 42 mm, una altura de 90 mm - 60 mm de altura de cilindro y 30 mm de altura de cono - y una boca de salida de 45 mm de longitud con anchuras de salida respectivamente de 2,5; 5; 8; 12; 15 y 18 mm. En los Ejemplos se indicó en cada caso la anchura a través de la cual todavía salía libremente el pigmento. En el caso de paso sin obstáculos a través de una boca con 2,5 mm de anchura de salida se trata de un pigmento muy bien fluyente, y en el caso de 18 mm de anchura de salida, por el contrario, se trata de un pigmen-



to defectuosamente fluyente.

## 2.- Resistencia al almacenamiento

5 El experimento se efectuó cargando por compresión una  
capa de pigmento de dióxido de titanio de 2,5 cm de altura con un  
peso de aplicación de 0,16 kg/cm<sup>2</sup> por la duración de 24 horas.  
Después de esta operación de carga se ensayó de nuevo la capacidad  
del pigmento para fluir libremente.

## 10 3.- Dispersabilidad.

a) en materiales sintéticos.

15 Como medida de la dispersabilidad en materiales sintéticos  
sirvieron el número y el tamaño de los aglomerados de pigmento,  
que eran visibles después de su incorporación en este medio. Para  
el ensayo, el pigmento fue vertido sobre una película laminada de  
poli(cloruro de vinilo) negra y se incorporó en ella a lo largo de  
un determinado tiempo en condiciones definidas, tal como se descri-  
be por K. U. Meckenstock en "Gummi-Asbest-Kunststoffe" 24 (1971)  
páginas 937 - 938. La evaluación del estado de distribución de los  
20 pigmentos individuales se efectuó por medios visuales de acuerdo  
con la siguiente escala:

Indice de dispersión 1 = Irreprochable distribución del pigmento,  
superficie de película de poli(cloruro de  
25 vinilo) libre de motas y puntos blancos.



Indice de dispersión 2 = Algunas motas de pigmento blancas y pequeñas en la superficie de la película.

Indice de dispersión 3 = Numerosos aglomerados de pigmento en la superficie de la película.

5      Indice de dispersión 4 = Muchos y en parte grandes aglomerados de pigmento en la superficie de la película.

Indice de dispersión 5 = Muchísimos y en parte muy grandes aglomerados de pigmento en la superficie de la película.

10               Las etapas intermedias pueden ser determinadas con facilidad en la investigación de varias muestras.

b) en pinturas de barniz.

15               Como medida para la dispersabilidad en pinturas de barniz sirvió el tamaño de los aglomerados existentes en el medio pigmentado. La determinación se efectuó en un sistema muy viscoso de pigmento y aglutinante de acuerdo con el proyecto de norma DIN 53.239. (Farbe und Lack 78 (1972) página 539), limitándose el número de las vueltas en la trituración del barniz a dos veces 25 vueltas (véase párrafo 5.2 de la norma). Como aglutinante se utilizó una resina alcídica libre de disolvente (véase párrafo 4.5 de la norma).  
20               La evaluación se efectuó en unidades Hegman de acuerdo con la norma DIN 53.203.

25               Además de ello se ensayaron las diferentes propiedades ópticas de los pigmentos, tales como capacidad aclaradora, claridad



y matiz de color antes y después del tratamiento de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1.

5                   Se utilizaron en cada caso 200 gramos de un pigmento de rutilo revestido de manera conocida con óxido de silicio y óxido de aluminio. Tal pigmento manifestó bajo las condiciones de ensayo, con anchuras de salida de 18 mm, sólo una defectuosa libre fluidez; después de la carga por compresión apenas era ya libremente fluyente.

10                   Se determinó que la dispersabilidad en materiales sintéticos era de 2,3; la dispersabilidad en pinturas de barniz era de 7,0 según la escala de Hegman. Con el fin de mejorar las propiedades de fluidez, este pigmento fue sometido a diferentes tratamientos. Los resultados están recopilados como comparación en la Tabla 1 que está dada

15                   más abajo.

a) El pigmento fue tamizado a través de un tamiz con 0,75 mm de anchura de mallas y a continuación fue volteado en una botella de 1 litro durante 30 minutos con 50 vueltas por minuto alrededor del eje longitudinal propio. Después de 10 minutos de tiempo de volteo se añadió 1,0 % de ácido silícico hidrófilo altamente

20                   disperso, referido al pigmento empleado, y después de otros 10 minutos de volteo se añadió de nuevo 1,0 % de aquél. El pigmento obtenido de este modo manifestó una buena granulación. Su libre fluidez desde relojes de arena con anchuras de salida de 5 mm de diámetro

25                   hubo de ser designada como "buena". No se había modificado después



de una carga por compresión durante 24 horas con  $0,16 \text{ kg/cm}^2$ . Se determinó que la dispersabilidad en materiales sintéticos era de 2,0, y el índice de Hegman en pinturas de barniz era de 7,0. Ninguna de las propiedades ópticas ensayadas había empeorado en comparación con el producto de partida no tratado.

5

b) El pigmento fue tratado del modo que se describe en a), con la diferencia de que la adición del ácido silícico altamente disperso no se efectuó en momentos diferentes en dos cargas distintas, sino de una sola vez después de un tiempo de volteo de diez minutos. El ensayo del pigmento obtenido manifestó que los resultados no fueron peores que cuando se trabajó en las condiciones del Ejemplo 1a.

10

c) Por el contrario, cuando la muestra de pigmento fue tamizada y volteada sin adición de ácido silícico igual que en a) y b) se obtuvo primero, desde luego, con anchuras de salida de 5 mm, un pigmento bien libremente fluyente, el cual sin embargo después de la carga por compresión había perdido ampliamente esta propiedad.

15

d) Cuando el pigmento fue mezclado durante 2 minutos en un mezclador de movimiento rápido con 2,0% de ácido silícico hidrófilo o hidrófobo, altamente disperso, el ensayo subsiguiente en cuanto a libre fluidez dió resultados negativos.

20

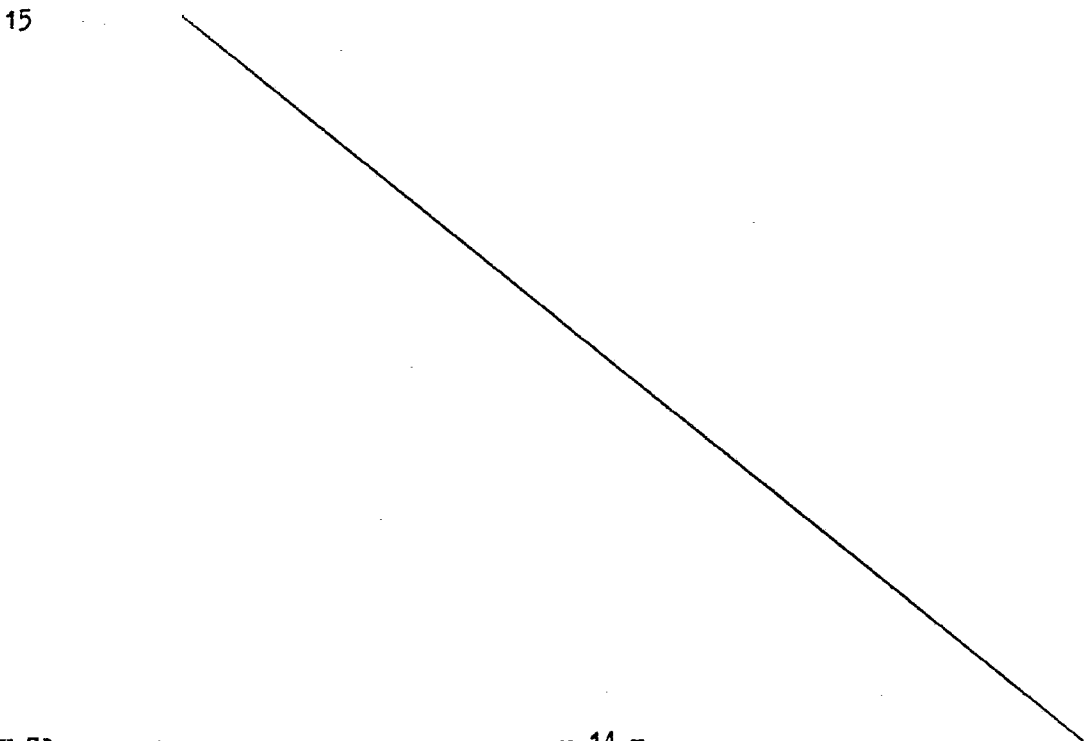
e) Un pigmento molido con vapor, a continuación del tratamiento ulterior, con adición de 2% de ácido silícico hidrófilo o hidrófobo altamente disperso, tampoco manifestó ninguna libre fluidez.

25



5 f) Pigmento y 2,0 % de ácido silícico hidrófilo altamente disperso fueron mezclados durante 2 minutos en un mezclador de movimiento rápido, luego fueron tamizados a través de un tamiz con 0,75 mm de anchura de mallas y a continuación fueron volteados en una botella para polvo de 1 litro durante 30 minutos con 50 vueltas por minuto. El pigmento obtenido manifestó, antes de carga por compresión, con anchuras de salida de 5 mm, una buena libre fluidez, pero después de carga por compresión ya no era libremente fluyente.

10 g) Cuando se procedió igual que en f) pero con la diferencia de que se suprimió el proceso de tamizado, después de 30 minutos de volteo se obtuvo, con una anchura de salida de 15 mm, un pigmento malamente fluyente, que después de carga por compresión manifestó propiedades de fluidez todavía peores.





2800

TABLA 1

Ejemplo	Pigmento	Adición de SiO <sub>2</sub>	Etapas del procedimiento	Anchura de mallas del tamiz, mm.	Libre fluido mm de anchura de salida	Resistencia al almacenamiento miento anchura de salida	Dispersabilidad en: materiales sintéticos Pinturas de barniz
5	1 Muestra testigo	-	Ninguna	-	18	ninguna	2,3 7,0
10	"	2,0% hidrófilo	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm, después de 10 y 20 minutos sendas adiciones de 1,0% de SiO <sub>2</sub>	0,75	5	5	2,0 7,0
15	"	2,0% hidrófilo	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm, después de 10 minutos adición de 2,0% de SiO <sub>2</sub>	0,75	5	5	2,0 7,0
20	"	2,0% hidrófilo 6 2,0% hidrófobo	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm.	0,75	5	18	2,3 7,0
	"	2,0% hidrófilo 6 2,0% hidrófobo	Mezclado en mezclador de movimiento rápido durante 2 minutos	-	ninguna	ninguna	- -
	"	2,0% hidrófilo 6 2,0% hidrófobo	Mezclado en molino de vapor	-	18	ninguna	- -
	"	2,0% hidrófilo	Mezclado (mezclador de movimiento rápido), tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm.	0,75	5	ninguna	2,3 7,0
	"	2,0% hidrófilo	Mezclado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm.	-	15	18	- -

TABLA 1

Ejemplo	Pigmento	Adición de SiO <sub>2</sub>	Etapas del procedimiento	Ancho malla tamiz	
5					
1	Muestra testigo	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y SiO <sub>2</sub>	-	Ninguna	-
10	1a	"	2,0% hidrófilo	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm, después de 10 y 20 minutos sendas adiciones de 1,0% de SiO <sub>2</sub>	0,75
	1b	"	2,0% hidrófilo	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm, después de 10 minutos adición de 2,0% de SiO <sub>2</sub>	0,75
15	1c	"	-	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm.	0,75
	1d	"	2,0% hidrófilo ó 2,0% hidrófobo	Mezclado en mezclador de movimiento rápido durante 2 minutos	-
20	1e	"	2,0% hidrófilo ó 2,0% hidrófobo	Mezclado en molino de vapor	-
	1f	"	2,0% hidrófilo	Mezclado (mezclador de movimiento rápido), tamizado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm.	0,75
25	1g	"	2,0% hidrófilo	Mezclado, volteo durante 30 minutos a 50 rpm.	-



BIA 1

Prueba	Anchura de mallas del tamiz, mm.	Libre fluidez mm de anchura de salida	Resistencia al almacenamiento de salida	Dispersabilidad en:	
				materiales sintéticos	Pinturas de barniz
	-	18	ninguna	2,3	7,0
ante 30 minutos de 10 y 100 voluciones de	0,75	5	5	2,0	7,0
ante 30 minutos de 10 y 100% de SiO <sub>2</sub>	0,75	5	5	2,0	7,0
ante 30 minutos de movimiento de 2 minutos	0,75	5	18	2,3	7,0
ante vapor	-	ninguna	ninguna	-	-
ante movimiento, volteo durante 10 rpm.	-	18	ninguna	-	-
ante 30 minutos de movimiento, volteo durante 10 rpm.	0,75	5	ninguna	2,3	7,0
ante 30 minutos de movimiento, volteo durante 10 rpm.	-	15	18	-	-



Tal como puede verse en la Tabla, sólo se obtuvieron resultados satisfactorios con respecto a libre fluidez cuando se trabajó de acuerdo con el procedimiento del invento (Ejemplos 1a y 1b). Por el contrario, cuando se utilizaron los procedimientos de acuerdo con el estado conocido de la técnica - Ejemplo 1c :  
5      tamizado y volteo sin ácido silícico; Ejemplos 1d y 1e : adición de ácido silícico sin subsiguiente tamizado y volteo -, los resultados eran insuficientes.

Un mezclado con ácido silícico antes del tamizado y del volteo proporcionó, en efecto, también un pigmento libremente  
10      fluyente, el cual no obstante no era suficientemente resistente al almacenamiento (Ejemplo 1f). Por supresión del tamizado (Ejemplo 1g) se empeoraron también las propiedades de fluidez en comparación con pigmentos tamizados.

15

Ejemplo 2.

Se sometió a tratamiento un pigmento de rutilo revestido con óxido de aluminio e hidrofobizado por medio de un tratamiento ulterior orgánico, el cual es apropiado especialmente para  
20      emplearse en materiales sintéticos. El pigmento no tratado no era libremente fluyente. Su índice de dispersión en materiales sintéticos era de 2,0.

a) 200 g de rutilo fueron tamizados a través de un tamiz con 1,0 mm de anchura de mallas, fueron mezclados con 1,0 %  
25



de ácido silícico hidrófobo altamente disperso, referido a la cantidad empleada de pigmento, y a continuación fueron volteados en una botella para polvo de 1 litro durante 30 minutos con 40 vueltas por minuto. El pigmento granulado obtenido manifestó, con 5 mm de anchura de salida, una buena libre fluidez, que no se había modificado ni siquiera después de la carga por compresión. El índice de dispersión en materiales sintéticos había mejorado algo, con un valor de 1,0, en comparación con el pigmento de partida no tratado, y las propiedades ópticas estaban inalteradas.

b) Por el contrario, un pigmento tamizado y volteado, tal como se describe en el Ejemplo 2a, sin adición de ácido silícico, tenía en efecto inmediatamente después de la granulación, con 5 mm de anchura de salida, buenas propiedades de fluidez, pero después de la carga por compresión era libremente fluyente, sólo con anchuras de salida de 18 mm. Los resultados se especifican en la Tabla 2.

### Ejemplo 3.

a) Un pigmento de rutilo revestido con óxido de aluminio de manera conocida, que no era libremente fluyente y cuyo índice de dispersión en materiales sintéticos era de 2,3 y cuyo índice de Hegman en pinturas de barniz era de 6,0, fue tamizado en porciones de 200 g a través de un tamiz con una anchura de mallas de 0,75 mm y fue volteado durante 40 minutos a 50 vueltas por mi-



nuto en una botella de 1 litro. Después de 10 y 20 minutos, respectivamente, de tiempo de volteo se añadió en cada caso 0,5 % de ácido silícico hidrófilo altamente disperso. El pigmento granulado era libremente fluyente con 2,5 mm de anchura de salida y por consiguiente manifestó muy buenas propiedades de fluidez, que no se habían alterado ni siquiera después de carga por compresión. La dispersabilidad y las propiedades ópticas estaban inalteradas en comparación con el pigmento no tratado.

b) Cuando el pigmento fue tamizado y volteado igual que en el Ejemplo 3a, sin adición de ácido silícico, era bien libremente fluyente (con 5 mm de anchura de salida) antes de la carga por compresión, pero después de la carga por compresión sólo era libremente fluyente con dificultades (con 18 mm de anchura de salida). Los valores e índices encontrados pueden verse en la Tabla 2. También estos descubrimientos manifiestan inequívocamente la superioridad del procedimiento de acuerdo con el invento en comparación con la granulación hasta ahora conocida.



2300

TABLA 2

Ejemplo	Pigmento	Adición de SiO <sub>2</sub>	Etapas del procedimiento	Anchura de mallas del tamiz, mm.	Libre flúidos mm de anchura de salida	Resistencia al almacenamiento miento	Dispersabilidad en: materiales sintéticos pinturas de barniz
5							
2 Muestra testigo	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratado en medio orgánico	-	Ninguna	-	ninguna	ninguna	-
2a	"	1,0% hidrófobo	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> durante 30 minutos a 40 rpm.	1,0	5	5	-
2b	"	-	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 40 rpm.	1,0	5	18	-
15							
3 Muestra testigo	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Ninguna	-	ninguna	ninguna	6,0
3a	"	1,0% hidrófilo	Tamizado, volteo durante 40 minutos a 50 rpm.; después 10 y 20 minutos sendas ediciones 0,5% de SiO <sub>2</sub>	0,75	2,5	2,5	6,0
20							
3b	"	-	Tamizado, volteo durante 40 minutos a 50 rpm.	0,75	5	18	6,0

TABLA 2

	Ejemplo	Pigmento	Adición de SiO <sub>2</sub>	Etapas del procedimiento	Anchura mallas tamiz,
5	2 Muestra testigo	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratado en medio orgánico	-	Ninguna	-
10	2a	"	1,0% hidrófobo	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> volteo durante 30 minutos a 40 rpm.	1,0
	2b	"	-	Tamizado, volteo durante 30 minutos a 40 rpm.	1,0
15	3 Muestra testigo	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Ninguna	-
	3a	"	1,0% hidrófilo	Tamizado, volteo durante 40 minutos a 50 rpm.; después 10 y 20 minutos sendas adiciones 0,5% de SiO <sub>2</sub>	0,75
20	3b	"	-	Tamizado, volteo durante 40 minutos a 50 rpm.	0,75



TABLA 2

amiento	Anchura de mallas del tamiz, mm.	Libre fluidez mm de anchura de salida	Resistencia al almacenamiento	Dispersabilidad en:	
				materiales sintéticos	pinturas de barniz
	-	ninguna	ninguna	2,0	-
SiO <sub>2</sub> volteo 40 rpm.	1,0	5	5	1,0	-
nte 30 minu-	1,0	5	18	2,0	-
	-	ninguna	ninguna	2,3	6,0
nte 40 minu- : 10 y 20 es 0,5% de	0,75	2,5	2,5	2,3	6,0
nte 40 minu-	0,75	5	18	2,3	6,0

23 OCT. 1964

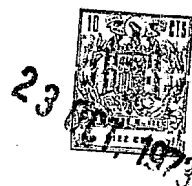


Ejemplo 4.

5 En este Ejemplo se emplearon para el proceso de volteo  
tambores rotatorios mayores. Se sometió a tratamiento un pigmento  
de rutilo revestido con óxido de aluminio y de modo adicional tra-  
tado ulteriormente en medios orgánicos, que es apropiado especial-  
mente para emplearse en materiales sintéticos. En estado no trata-  
do no era libremente fluyente. La determinación de la dispersabi-  
lidad en materiales sintéticos dió un índice de 1,0.

10 a) 5 kg de rutilo fueron tamizados a través de un ta-  
miz de 1 mm de anchura de mallas, fueron mezclados con 0,5 % de  
ácido silícico hidrófilo altamente disperso y a continuación fue-  
ron volteados en un tambor rotatorio de 32 cm de diámetro y 47 cm  
de longitud con 14 vueltas por minuto durante 10 minutos. El pig-  
15 mento granulado obtenido manifestó antes y después de la carga por  
compresión, con 5 mm de anchura de salida, buenas propiedades de  
libre fluidez. La dispersabilidad así como las propiedades ópticas  
eran buenas y estaban inalteradas con respecto al pigmento de par-  
tida.

20 b) 15 kg de rutilo fueron tamizados a través de un ta-  
miz de 1 mm de anchura de mallas y fueron volteados durante 6 mi-  
nutos a 8,5 vueltas por minuto en un tambor rotatorio de 1 m de  
diámetro y 40 cm de longitud. Después de un tiempo de volteo de  
1 minuto se añadió 0,5 % de ácido silícico hidrófilo altamente  
25 disperso. El producto granulado obtenido era algo más grueso que



5 el preparado de acuerdo con el Ejemplo 4a; éste manifestó buena libre fluidez, con anchuras de salida de 8 mm antes y después de la carga por compresión. Las propiedades ópticas estaban inalteradas en comparación con el pigmento de partida, y asimismo estaba inalterado el índice de dispersión, con un valor de 1,0.

Ejemplo 5.

10 a) Con ayuda de este Ejemplo se debe representar un modo de procedimiento continuo. El volteo se efectuó en un tubo rotatorio de 1 m de longitud con un diámetro interno de 9,3 cm. En este tubo estaban incorporados 4 discos anulares de 2 cm de altura en calidad de obstáculos. Con una inclinación del tubo rotatorio de 3% se volteó el pigmento con 40 vueltas por minuto. El  
15 caudal del pigmento era de 30 g/minuto, lo cual correspondía a un tiempo medio de permanencia del pigmento en el tubo rotatorio de aproximadamente 30 minutos. Se empleó un pigmento de rutilo revestido con óxido de aluminio, que en el estado no tratado no era libremente fluyente. Su índice de dispersión en materiales sintéticos  
20 era de 3,0. Después del tamizado a través de anchuras de mallas de tamiz de 0,75 mm, el pigmento fue mezclado con 2,0 % de ácido silícico hidrófilo altamente disperso y luego fue volteado en el tubo rotatorio. El producto granulado obtenido manifestó antes y después de la carga por compresión, con anchuras de salida de 2,5 mm  
25 una muy buena libre fluidez. El índice de dispersión y las propie-



dades ópticas estaban prácticamente inalterados en comparación con el pigmento de partida.

5 b) Se repitió el ensayo con la diferencia de que tras el tamizado sólo se añadió 0,25 % de ácido silícico hidrófilo altamente disperso. También con esta pequeña adición se había de designar como muy buena la libre fluidez antes de la carga por compresión (con 2,5 mm de anchura de salida) y como buena (5 mm de anchura de salida) después de la carga por compresión.

10 c) Cuando se procedió tal como se describe en a), pero con la diferencia de que el pigmento fue tamizado a través de un tamiz con 2,0 mm de anchura de mallas, se obtuvo un producto que manifestaba una buena libre fluidez, con anchuras de salida de 5 mm antes y después de la carga por compresión.

15 d) Cuando el pigmento, por el contrario, fue tamizado y volteado tal como se describe en el Ejemplo 5a sin adición de ácido silícico, se obtuvo directamente después del volteo un pigmento bien libremente fluyente, con 5 mm de anchura de salida, el cual sin embargo después de la carga por compresión había perdido su libre fluidez, es decir no era resistente al almacenamiento.

20 e) Cuando el pigmento no tamizado fue mezclado y a continuación volteado, tal como en el Ejemplo 5a, con 2,0 % de ácido silícico, habían empeorado las propiedades de fluidez del producto granulado obtenido en comparación con el pigmento tamizado antes y después de la carga por compresión.

25 Los resultados de los Ejemplos 4 y 5 están recopilados en la Tabla 3.



TABLA 3

Ejemplo	Pigmento	Adición SiO <sub>2</sub> hi-drófilo	Etapas del procedimiento	Anchura de mallas del tamiz, mm.	Líbre fluidez mm de anchura de salida	Resistencia al almacenamiento	Dispersabilidad en materiales sintéticos.
5							
4	Muestra testigo	-	-	-	ninguna	ninguna	1,0
4a	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratado en medio orgánico	0,5%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo durante 10 minutos a 14 rpm.	1,0	5	5	1,0
4b	"	0,5%	Tamizado, volteo durante 6 minutos a 8,5 rpm, después de 1 minuto adición de SiO <sub>2</sub>	1,0	8	8	1,0
15							
5	Muestra testigo	-	Ninguna	-	ninguna	ninguna	3,0
5a	"	2,0%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	0,75	2,5	2,5	2,7
5b	"	0,25%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	0,75	2,5	5	3,0
5c	"	2,0%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	2,0	5	5	3,0
5d	"	-	Tamizado, volteo continuo a 40 rpm.	0,75	5	ninguna	3,0
5e	"	2,0%	Adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	-	12	15	3,3
20							
25							

TABLA 3

	Ejemplo	Pigmento	Adición SiO <sub>2</sub> hidrófilo	Etapas del procedimiento	Anchura mallas taniz,
5	4 Muestra testigo	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratado en medio orgánico	-	-	-
10	4a	"	0,5%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo durante 10 minutos a 14 rpm.	1,0
	4b	"	0,5%	Tamizado, volteo durante 6 minutos a 8,5 rpm, después de 1 minuto adición de SiO <sub>2</sub>	1,0
15	5 Muestra testigo	Rutilo con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Ninguna	-
	5a	"	2,0%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	0,75
20	5b	"	0,25%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	0,75
	5c	"	2,0%	Tamizado, adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	2,0
	5d	"	-	Tamizado, volteo continuo a 40 rpm.	0,75
25	5e	"	2,0%	Adición de SiO <sub>2</sub> , volteo continuo a 40 rpm.	-



TABLA 3

amiento	Anchura de mallas del tamiz, mm.	Libre fluidez mm de anchura de salida	Resistencia al almacenamiento	Dispersabilidad en materiales sintéticos.
	-	ninguna	ninguna	1,0
SiO <sub>2</sub> , volteo 14 rpm.	1,0	5	5	1,0
ante 6 minutos + 1 minuto adi-	1,0	8	8	1,0
	-	ninguna	ninguna	3,0
SiO <sub>2</sub> , volteo	0,75	2,5	2,5	2,7
SiO <sub>2</sub> , volteo	0,75	2,5	5	3,0
SiO <sub>2</sub> , volteo	2,0	5	5	3,0
inuo a 40 rpm.	0,75	5	ninguna	3,0
so continuo a	-	12	15	3,3



#### Ejemplo 6.

5                   Se emplearon 200 g del mismo rutilo que en el Ejemplo  
2. El pigmento fue tamizado a través de un tamiz con 1 mm de anchu-  
ra de mallas y fue volteado durante 30 minutos con 40 vueltas por  
minuto en una botella de 1 litro. Después de 5 minutos se añadió  
2,0 % de óxido de aluminio hidrófilo altamente disperso. El pigmen-  
to granulado obtenido manifestó con 5 mm de anchura de salida, una  
buena libre fluidez, que también hubo de ser designada como buena  
10 (con 8 mm de anchura de salida) después de carga por compresión.

#### Ejemplo 7.

15                   Se repitió el ensayo del Ejemplo 6 con la diferencia  
de que tras 5 minutos de tiempo de volteo se añadieron 2,0 % de  
pigmento de dióxido de titanio con estructura de rutilo altamente  
disperso, revestido con 10,0 % de dióxido de silicio y 5,0 % de  
óxido de aluminio así como hidrofobizado con 2,0 % de aceite de  
silicona, y que tenía una superficie específica según BET de apro-  
ximadamente 45 m<sup>2</sup>/g. También en este caso el pigmento granulado  
20 obtenido manifestó, con 5 mm de anchura de salida, una buena li-  
bre fluidez, que se mantuvo satisfactoria (con 12 mm de anchura  
de salida) después de carga por compresión.

25



23 OCT 1973

Esta solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 2 de septiembre de 1972, bajo el Nº P 22 43 376.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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:

15

1ª.- Procedimiento para la preparación de pigmentos de dióxido de titanio libremente fluyentes y resistentes al almacenamiento, con buena dispersabilidad, por medio de tamizado y subsiguiente volteo, caracterizado porque el pigmento de dióxido de titanio molido y seco es tamizado y es sometido a un proceso de volteo en presencia de óxidos de metales o metaloides altamente dispersos.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de óxido de metaloide se utiliza ácido silícico altamente disperso.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de óxido de metal se utiliza dióxido



de titanio altamente disperso u óxido de aluminio altamente disperso.

5 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el óxido de metal o de metaloide es añadido en cantidades de 0,1 a 5,0 %, preferiblemente en cantidades de 0,25 a 2,0%.

10 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el óxido de metal o de metaloide altamente disperso es añadido después del tamizado, inmediatamente antes del proceso de volteo.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el óxido de metal o de metaloide altamente disperso es añadido durante el proceso de volteo.

15 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el pigmento seco es tamizado a través de un tamiz con una anchura de mallas de 0,3 a 5,0 mm, preferiblemente de 0,75 a 2,0 mm.

20 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el proceso de volteo se lleva a cabo de modo discontinuo.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el proceso de volteo se lleva a cabo de modo continuo.

25 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el pigmento seco, tamizado y mezclado con



un óxido de metal o de metaloide altamente disperso, es  
sometido a un proceso de volteo durante 1 hasta 120 minu-  
tos, preferiblemente durante 2 hasta 60 minutos.

5 11<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de pig-  
mentos de dióxido de titanio libremente fluyentes y resis-  
tentes al almacenamiento.

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

100 Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid

P. A.

- 8 JUN 1974

15

20

25

14-X-74

- 27 -