

433158

Int. Cl. C 09C

MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO
DE TiO_2 PIGMENTARIO.

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense nº 426.474 del 20 de Diciembre de 1.973.

1 prende las operaciones de:

 (a) añadir gradualmente a una suspensión acuosa de
TiO₂ una solución alcalina de un silicato soluble, en una can-
tidad suficiente para proporcionar alrededor del 1 al 4 % de
5 sílice, como SiO₂ y basado en el peso del TiO₂, manteniéndose
el pH de la suspensión por debajo de 9 aproximadamente duran-
te la adición del silicato mediante introducción de un ácido
para precipitar con ello la sílice, siendo la cantidad de ácido
insuficiente para reducir el pH por debajo de 5 aproximadamente,

10 (b) añadir gradualmente a la suspensión resultante
una solución alcalina de una sal de aluminio soluble, en can-
tidad suficiente para proporcionar alrededor de 4 a 9 % de
alúmina, como Al₂O₃ y basado sobre el peso del TiO₂, mantenién-
dose el pH entre 5 y 9 aproximadamente durante la adición de
15 la sal de aluminio por introducción de ácido para con ello pre-
cipitar la alúmina,

 (c) añadir gradualmente a la suspensión resultante
una solución alcalina de un silicato soluble en cantidad su-
ficiente para proporcionar alrededor de 1 a 4 % de sílice, co-
20 mo SiO₂ y calculado sobre el peso del TiO₂, manteniéndose el
pH entre 5 y 9 aproximadamente durante la adición del silica-
to mediante la introducción de un ácido para con ello precipi-
tar la sílice y

25 (d) añadir gradualmente a la suspensión resultante
una solución alcalina de una sal de aluminio soluble, en can-

1 tidad suficiente para proporcionar alrededor de 4 a 9 % de
alúmina, como Al_2O_3 y calculado sobre el peso del TiO_2 , man-
teniéndose el pH entre 5 y 9 aproximadamente durante la adi-
ción de la sal de aluminio mediante la introducción de un áci-
5 do para con ello precipitar la alúmina.

Se ha encontrado que el uso de una sucesión de tra-
tamientos con sílice y alúmina de acuerdo con lo anterior da
lugar a un pigmento de TiO_2 que presenta un notable poder cu-
briente cuando se incorpora a las pinturas mates. Esto es es-
10 pecialmente evidente cuando se realiza una comparación con
pigmentos preparados de una manera en general similar pero
empleando solamente un solo tratamiento con sílice y un solo
tratamiento con alúmina. Además, la mejora de poder cubriente
se consigue sin un sacrificio sustancial de las propiedades
15 de resistencia a las manchas y de resistencia al frotamiento
de las películas de pintura, es decir, propiedades que se con-
sidera que reflejan la llamada integridad de película de las
películas de pintura.

DETALLES DE LA INVENCION

20 El pigmento a base de dióxido de titanio puede pre-
pararse por oxidación en fase de vapor a alta temperatura del
 TiCl_4 , la hidrólisis en fase de vapor del TiCl_4 o la hidróli-
sis de soluciones en ácido sulfúrico coloidalmente sembradas
de materias primas titaníferas tales como la ilmenita. Se pre-
25 fiere el rutilo, TiO_2 . El hidrolizado del proceso con ácido

1 sulfúrico debe ser lavado y calcinado para desarrollar las
características cristalinas y el tamaño de partículas nece-
sario para las buenas características de difusión de la luz
de los pigmentos. La temperatura de la suspensión en trata-
5 miento puede variar entre 20°C y 90°C pero se prefiere que
la temperatura sea de 50°C a 70°C. La suspensión debe ser
agitada durante la precipitación de la sílice y de la alúmina
para garantizar la uniformidad general de las condiciones de
pH dentro de los intervalos establecidos. En general, la sus-
10 pensión inicial debe ser preparada de manera que su contenido
en sólidos sea de 100 a 900 g/l aproximadamente.

Los tratamientos del pigmento a base de TiO_2 con
soluciones de silicato soluble y soluciones de sales de alu-
minio solubles de acuerdo con la invención debe tener lugar
15 en su mayor parte bajo condiciones casi neutras, es decir,
en el intervalo de pH de 5 a 9 aproximadamente y preferible-
mente alrededor de 6 a 8. En realidad, los mejores resultados
se consiguen cuando el pH es prácticamente 7 durante todo el
tratamiento. Cuando la suspensión inicial de TiO_2 de base es
20 bastante ácida, como ocurrirá habitualmente con el TiO_2 pro-
ducido por la oxidación en fase de vapor del $TiCl_4$, la prime-
ra cantidad de la solución de silicato soluble agregada a la
misma será suficiente para elevar el pH hasta el nivel desea-
do. A continuación, será necesario agregar, simultánea o inter-
25 mitentemente, porciones de un ácido para mantener el pH entre

1 5 y 9. Puede utilizarse cualquier ácido pero se prefieren
los ácidos minerales como HCl, H₂SO₄, HNO₃ y H₃PO₄.

5 La adición de ácido, de soluciones de silicato soluble y de soluciones de sales de aluminio solubles a la suspensión debe ser efectuada gradualmente mientras se agita la suspensión. Preferiblemente, se emplea un mezclador mecánico de alta velocidad para garantizar unas condiciones de pH uniformes. Puede disponerse de un breve periodo de maduración entre los sucesivos tratamientos con sílice y alúmina o después del
10 tratamiento final con alúmina pero esto no es esencial.

Aunque es posible efectuar los tratamientos cuando la temperatura de la suspensión se encuentra en cualquier valor comprendida aproximadamente entre 20°C y 90°C y el pH se encuentra en cualquier valor comprendido aproximadamente entre 5 y 9, la operación a los valores más altos del pH tiene más éxito cuando se emplea una temperatura más baja y viceversa. La operación a unos 60°C y un pH casi de 7 representa un óptimo preferido.

15 Puede utilizarse cualquier sílice soluble que sea alcalina en un medio acuoso en este procedimiento, incluidos el silicato sódico o potásico. Los silicatos de sodio solubles en agua comerciales con unas relaciones ponderales de SiO₂/Na₂O comprendidas aproximadamente entre 1,6 y 3,75 y con un contenido en sólidos que varía entre 32 % y 54 % en peso,
20
25 con o sin dilución posterior, son los más prácticos.

1 Puede emplearse cualquier sal de aluminio soluble
que sea alcalina en medio acuoso en este procedimiento, in-
cluido el aluminato sódico o potásico. Estas soluciones de
aluminatos se preparan convencionalmente de manera que con-
5 tengan un exceso de producto cáustico para facilitar la so-
lubilidad.

 Cada tratamiento con sílice se realiza para preci-
pitar alrededor del 1 al 4 % de sílice, preferiblemente alre-
dedor de 2 a 3 % de sílice. Cada tratamiento de alúmina se
10 lleva a cabo para precipitar alrededor de 4 a 9 % de alúmina,
preferiblemente alrededor de 5 a 8 %. Aunque se prefiere un
total combinado de cuatro tratamientos de este tipo, no hay
ninguna objeción a realizar tratamientos adicionales cuando
así se desee. En cualquier caso, la sílice total precipitada
15 debe ser alrededor del 2 al 8 % y la alúmina total precipi-
tada debe ser alrededor del 8 al 18 %.

 Este procedimiento puede ser aplicado a pigmentos
que han sido previamente tratados con óxidos como titania,
pero su presencia no es esencial para los beneficios aquí
20 obtenidos. Después del tratamiento de acuerdo con este proce-
dimiento, el pigmento se recupera por procesos conocidos que
incluyen la neutralización de la suspensión si es necesario,
filtración, lavado, secado y frecuentemente una operación de
molienda en seco tal como la micronización. Sin embargo, el
25 secado no es necesario ya que puede utilizarse directamente

1 una suspensión espesa del producto para preparar las pintu-
ras en emulsión en las que el agua es la fase líquida. El
procedimiento proporciona un método de obtención de un buen
poder cubriente y de una buena integridad de la película en
5 los pigmentos de dióxido de titanio.

El procedimiento de ensayo del poder cubriente
(P.C.) empleado aquí es el siguiente: Se extiende una pelícu-
la de pintura vinilacrílica preparada en emulsión sobre una
Morest Chart Form 0,9, un gráfico de papel brillante con zo-
10 nas blancas y negras, utilizando una paleta aplicadora con
una luz de 0,0025" (0,0635 mm). Cuando la película está seca,
se miden las reflectancias sobre los fondos blanco y negro
utilizando un reflectómetro automático de múltiples usos
Gardner. A partir de estas lecturas se determina la relación
15 de contraste:

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

Análogamente, se determina la relación de contraste en un pig-
mento patrón. El poder cubriente relativo de las muestras
se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$20 \text{ P.C.} = \frac{\text{relación de contraste de la muestra}}{\text{relación de contraste del patrón}} \times 100$$

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustrarán mejor la prácti-
ca de la invención. En ellos y en cualquier otra parte de la
25 memoria, los porcentajes de sílice y alúmina se expresan co-

1 mo porcentajes en peso calculados como SiO_2 y Al_2O_3 , respec-
tivamente, y basado sobre el peso de la base o TiO_2 pigmen-
tario sin cubrir. La sílice y la alúmina, naturalmente, se
encuentran en forma de óxidos hidratados.

5

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el tratamiento superficial de
un pigmento de TiO_2 sucesivamente con precipitados de 2,5 %
de SiO_2 , 6,5 % de Al_2O_3 , 2,5 % de SiO_2 y 6,5 % de Al_2O_3 .

10 El TiCl_4 conteniendo alrededor de 1 % de cloruro
de aluminio se oxida con oxígeno en fase de vapor, empleando
el reactor tubular de paredes foraminosas descrito en la pa-
tente estadounidense 3.203.763 de Kruse, para producir un
producto de rutilo. La corriente de producto de base TiO_2
que abandona el reactor se apaga con cloro, se enfría en
15 humos enfriados con agua y se recoge.

Una porción de producto de base TiO_2 se mezcla con
agua a 60°C para formar una suspensión que tiene un pH de 3,5
y un contenido en sólidos de 400 g de TiO_2 /litro. Durante to-
do el tratamiento, la suspensión se mantiene a 60°C mientras
20 es agitada. Se añade gradualmente a la suspensión una solu-
ción acuosa de silicato sódico con una concentración equiva-
lente a 400 g/litro de SiO_2 y una relación ponderal de SiO_2 /
 Na_2O de 3,25, hasta que el pH asciende a 7. En este momento,
se prosigue la adición de la solución de silicato mientras
25 también se añade gota a gota H_2SO_4 concentrado para mantener

1 el pH en 7. La cantidad de solución de silicato total agrega-
da de esta forma es suficiente para proporcionar un 2,5 %
de SiO_2 . Después se comienza la adición de una solución de
5 H_2SO_4 para mantener un pH de 7. La solución de aluminato só-
dico contiene el equivalente de 340 g/litro de Al_2O_3 y un
25 % en exceso de NaOH sobre la composición NaAlO_2 . La canti-
dad de solución de aluminato sódico así añadida es suficiente
para proporcionar un 6,5 % de Al_2O_3 .

10 Después de dejar la suspensión en reposo y madura-
ción durante un periodo de 30 minutos, se efectúan nuevos tra-
tamientos con 2,5 % de SiO_2 y 6,5 % de Al_2O_3 en la suspensión,
como antes, mientras se mantiene el pH en 7.

15 Después del segundo tratamiento con alúmina, la sus-
pensión de pigmento se deja en reposo y maduración durante
otros 30 minutos y a continuación se filtra, se lava, se se-
ca a unos 100°C y se microniza.

20 El poder cubriente del pigmento es 128 frente a un
valor de 100 para un pigmento patrón producido por un primer
tratamiento con 6 % de SiO_2 y después con 6 % de Al_2O_3 . Es
significativo que esta marcada mejora del poder cubriente se
consigue prácticamente sin pérdida alguna de otras importan-
tes propiedades.

25 EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-

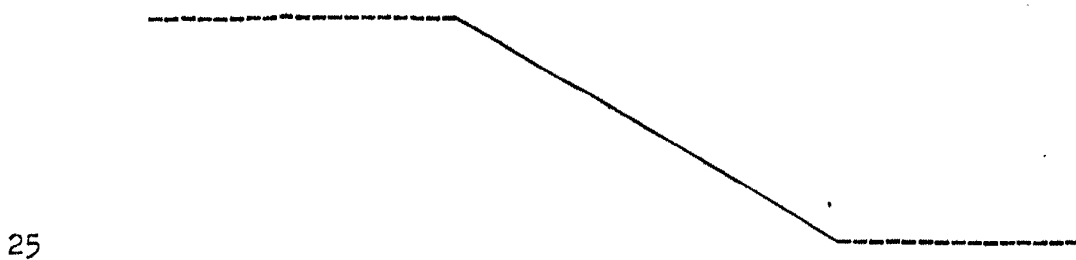
1 ción de que se omiten los periodos de maduración después
de ambos tratamientos con alúmina. Los resultados son esen-
cialmente iguales a los del Ejemplo 1 ya que el pigmento
tiene un poder cubriente de 116.

5 EJEMPLO 3

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-
ción de que las cantidades de solución de silicato sódico y
de solución de aluminato sódico se ajustan para precipitar
sucesivamente 2,5 % de SiO_2 , 7 % de Al_2O_3 , 2,5 % de SiO_2 y
10 7 % de Al_2O_3 . Los resultados son esencialmente iguales a los
del Ejemplo 1 ya que el pigmento tiene un poder cubriente de
114.

EJEMPLO 4

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-
15 ción de que las cantidades de solución de silicato sódico
y de solución de aluminato sódico se ajustan para precipi-
tar sucesivamente un 1,5 % de SiO_2 , 6,5 % de Al_2O_3 , 1,5 %
de SiO_2 y 6,5 % de Al_2O_3 . Los resultados son esencialmente
iguales a los del Ejemplo 1 ya que el pigmento tiene un po-
20 der cubriente de 109.



1 En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes

- REIVINDICACIONES -

5

1. Un procedimiento para el tratamiento de TiO_2 pigmentario que consiste en:

10 (a) añadir gradualmente a una suspensión acuosa de dicho TiO_2 una solución alcalina de un silicato soluble en cantidad suficiente para proporcionar alrededor de 1 a 4 % de sílice, como SiO_2 y calculado sobre el peso de dicho TiO_2 , manteniéndose el pH de dicha suspensión por debajo de 9 aproximadamente durante la adición del silicato, mediante la introducción de un ácido para con ello precipitar la sílice, siendo la cantidad de dicho ácido insuficiente para reducir el pH por debajo de 5 aproximadamente,

15

20

(b) añadir gradualmente a la suspensión resultante una solución alcalina de una sal de aluminio soluble, en cantidad suficiente para proporcionar alrededor de 4 a 9% de alúmina, como Al_2O_3 y calculado sobre el peso de dicho TiO_2 , manteniéndose el pH en el intervalo de 5 a 9 aproximadamente durante la adición de la sal de aluminio, mediante la introducción de un ácido para con ello precipitar la alúmina,

25

(c) añadir gradualmente a la suspensión resultante

1 te una solución alcalina de un silicato soluble, en una
cantidad suficiente para proporcionar alrededor del 1 al
4 % de sílice, como SiO_2 y calculado sobre el peso de di-
cho TiO_2 , manteniéndose el pH en el intervalo de 5 a 9
5 aproximadamente durante la adición del silicato, mediante
la introducción de un ácido para con ello precipitar la
sílice y

(d) añadir gradualmente a la suspensión resultan-
te una solución alcalina de una sal de aluminio soluble, en
10 cantidad suficiente para proporcionar alrededor de 4 a 9 %
de alúmina, como Al_2O_3 y calculado sobre el peso de dicho
 TiO_2 , manteniéndose el pH en el intervalo de 5 a 9 aproxi-
madamente durante la adición de la sal de aluminio mediante
la introducción de un ácido para con ello precipitar la
15 alúmina.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde la cantidad de sílice precipitada en cada una de las
etapas (a) y (c) es alrededor de 2 a 3 % y la cantidad de
alúmina precipitada en cada una de las etapas (b) y (d) es
20 alrededor de 5 a 8 %.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde la cantidad de sílice precipitada en cada una de las
etapas (a) y (c) es alrededor de 2,5 % y la cantidad de alú-
mina precipitada en cada una de las etapas (b) y (d) es alre-
25

1 dedor del 7 %.

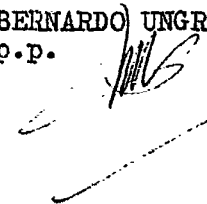
4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el pH máximo en cada una de las etapas (a), (b), (c) y (d) es 8.

5 5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE TiO_2 PIGMENTARIO.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 19 de Diciembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA
P.P.



15

20

25