



PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: Le A 15 627-Sp.

Int. 113 CO9C, CO9D // D21H

**436294**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de suspensiones  
acuosas, fluidas de pigmentos de titanio.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-  
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-  
mana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento para  
la obtención de suspensiones de pigmentos de titanio  
con una estabilidad al almacenamiento especialmente bue  
na y a un procedimiento para su obtención.

5

Los pigmentos de dióxido de titanio se emplean y



5 elaboran también en medio acuoso. Ejemplos son la obtención de papeles pigmentados donde anatas se añade a una suspensión acuosa de fibras de celulosa y la pulpa se procesa a una lámina de papel sobre un tamiz después de agregar agentes de encolado y de flocculación, y la producción de tintes de dispersión en la que pigmentos de  $TiO_2$  se agregan a una emulsión acuosa de resina sintética, además de materiales de carga, tales como creta, o  $BaSO_4$ .

10 Los pigmentos de  $TiO_2$  necesarios para esta finalidad se presentan generalmente en el mercado en forma pulverulenta seca y se elaboran en esta forma. En los últimos tiempos, sin embargo, están ganando importancia las suspensiones acuosas altamente concentradas de pigmentos de  $TiO_2$ , ya que tales suspensiones presentan considerables ventajas en la manipulación en comparación con los pigmentos pulverulentos. Bajo "altamente concentrado" se entienden aquí concentraciones de sólidos de aproximadamente un 60 hasta un 85 %. Tales suspensiones se denominan a continuación "lodos".

15 Los lodos de  $TiO_2$  se pueden transportar en tanques en lugar de sobre paletas. Su capacidad de bombeamiento permite un transporte más racional en comparación con los materiales sólidos. Otra ventaja consiste en que para la incorporación en el sistema pigmentado no se precisa de una instalación de dispersión y la suspensión de pigmento se puede dosificar más exacta y cómodamente que los polvos de pigmento correspondientes. Para garantizar un aprovechamiento óptimo de estas ventajas deberán poseer las suspensiones de pigmento acuosas un elevado contenido en sólidos con una viscosidad lo más reducida posible y estable, y no deberán tener tendencia a sedimentar. Además se debe de garantizar una buena compati-

20  
25  
30



bilidad con respecto al sistema a pigmentar.

5 Para la obtención de tales suspensiones de  $TiO_2$  altamente concentradas con un contenido en sólidos de aproximadamente un 60-85 % se emplean, según el actual estado de la técnica, agentes de dispersión, por ejemplo, aminas, alcanolaminas, polifosfatos, polímeros naturales o sintéticos, sales alcalinas de ácidos aminopolifosfónicos. El efecto de dispersión de las aminas y de las alcanolaminas se reconoció ya con anterioridad. Así, en la patente US 2 744 029  
10 se describe la obtención de lodos de  $TiO_2$  donde como agentes de dispersión se emplean aminas tales como, por ejemplo, etanolamina, morfolina, trietanolamina.

15 Los lodos preparados con aminas o alcanolaminas, si bien presentan el contenido en sólidos alto deseado y la fluidez necesaria, tienen sin embargo la desventaja de no ser almacenables. Después de reposar durante cierto tiempo se precipitan unos sedimentos viscosos, parcialmente sólidos, que no se pueden volver a redispersar o sólo con mucha dificultad. Se conocen medidas para evitar tales fenómenos de sedimentación. En la publicación alemana DOS 2 045 141  
20 se estabiliza un lodo de  $TiO_2$ , obtenido con alcanolaminas, mediante la adición de alcoholes polivalentes no volátiles. En la publicación alemana DOS 1 810 042 se evita la sedimentación de un lodo de  $TiO_2$ , obtenido con alcanolaminas, mediante adición de un polisacárido o de celulosa de sodiocarboxi metílico.  
25

30 Tales aditivos presentan, sin embargo, nuevos problemas. Así, los polisacáridos o los polialcoholes forman caldos de cultivo para hongos o bacterias. Como se ha de contar con la presencia de tales microorganismos, especialmente



durante un largo período de almacenamiento del pigmento, esta forma de estabilización resulta insatisfactoria. La estabilización adicional mediante el empleo de sustancias fungicidas o bactericidas encarece y complica el procedimiento.

5 Al emplear lodos estabilizados con los carbohidratos polímeros en la fabricación del papel se pueden presentar asimismo complicaciones. Los carbohidratos polímeros pueden actuar, dependiendo de las propiedades de la solución en la que están presentes (por ejemplo, pH y contenido de electrolito de la solución) como agentes de floculación para partículas de pigmento dispersadas. Cuando esta floculación de las partículas de pigmento se presenta al agitar la pulpa de papel, ésta es indeseada, ya que produce papeles desigualmente pigmentados y con manchas.

15 Otro efecto secundario indeseado, al emplear los compuestos macromoleculares arriba mencionados para evitar las sedimentaciones, consiste en aumentar la viscosidad de los lodos. Si bien de esta manera se puede desplazar la tendencia a la sedimentación mediante el aumento de la viscosidad o cuidando de una tixotropía determinada en la suspensión del sólido, se pierden sin embargo de nuevo las ventajas esenciales de los lodos, tales como una buena fluidez, buena capacidad para ser bombeado y dosificado.

20 La presente invención proporciona suspensiones acuosas, fluidas de pigmentos de titanio con elevado contenido en sólidos mediante adición de aminas alifáticas y/o alcanolaminas, caracterizados porque a dichas suspensiones se les incorporan organosulfonatos, organosulfatos, amidas de ácido organosulfónico o mezclas de estos compuestos sulfurosos.

25 El objeto de la presente invención es un procedimiento  
30

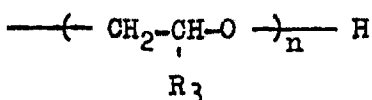


to para la obtención de suspensiones acuosas fluibles de pigmentos de titanio con elevado contenido en sustancia sólida, mediante la adición de aminas alifáticas y/o alcoanolaminas, caracterizado porque a los pigmentos de titanio, antes, durante o después de la suspensión, se les agregan organosulfonatos, organosulfatos, amidas de ácido organosulfónico o mezclas de estos compuestos sulfurosos en medio acuoso.

En los compuestos sulfurosos, a emplear según la presente invención, se trata de sales o bien de amidas de ácido sulfónico que se pueden representar mediante la siguiente fórmula general I



donde R significa un resto alquilo o alcoxi, de cadena recta o ramificada, con 10 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, un resto alifático-aromático con 12 a 24 átomos de carbono, X significa OM ó NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, donde M significa NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sub>1/2</sub><sup>2+</sup>, Mg<sub>1/2</sub><sup>2+</sup>; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientes entre sí, tienen el significado de hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo o el resto



donde n es igual a 0 hasta 10 y R<sub>3</sub> significa H o CH<sub>3</sub>, bajo las condiciones de que sólo R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub> es un resto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo y, cuando X significa NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R no puede tener el significado de un resto alcoxi.

Como compuestos, que corresponden a la fórmula I, entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de los ésteres de ácido alquilsulfúrico con 10-20, preferentemente



12-18, átomos de carbono en el grupo alquilo. Ejemplos para  
ello son sustancias tales como sulfato estearílico, sulfato  
miristílico, sulfato laurílico y sulfato cetílico. Otro gru-  
po de sustancias correspondientes a la fórmula general I, em-  
pleado con preferencia, son los alquilsulfonatos sódicos con  
resto alquilo de cadena recta con 10-20, preferentemente 12-  
18 átomos de carbono. Tales compuestos se conocen como emul-  
sionantes o agentes auxiliares para la dispersión, usuales en  
el mercado. Se obtienen por sulfocloración de parafina, hi-  
drocarburos y ulterior saponificación con lejía sódica (H. Be-  
yer, Lehrbuch der organischen Chemie, edición 11-12, página  
195, 1966, S. Hirzel Verlag Leipzig).

Como ulteriores compuestos correspondientes a la fór-  
mula general I entran en consideración las amidas de ácido  
sulfónico, preferentemente las alcanol- o bien dialcanolami-  
das de ácido alquilsulfónico, preferentemente de cadena rec-  
ta, con 12-18 átomos de carbono en la agrupación alquilo y  
2-3 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo ( $n = 1$ ), por  
ejemplo, etanol- y dietanolamida del ácido alquilsulfónico.  
Tales productos se obtienen fácilmente, según procedimientos  
conocidos, por reacción de parafinas sulfocloradas con alca-  
nol- o dialcanolaminas o con amoniaco y ulterior alcoxila-  
ción (F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlen-  
wasserstoffe, 1956, Akademie-Verlag Berlin, páginas 395-474).

La presente invención es ventajosamente adecuada para  
pigmentos de titanio, comprendiendo esta denominación el ru-  
tilo o anatas, independientemente de si estos pigmentos con-  
tienen o no capas de tratamiento ulterior inorgánicas u orgá-  
nicas. Asimismo se pueden emplear pigmentos de  $TiO_2$  previa-  
mente estabilizados tanto con  $Zn^{2+}$  como también con  $Al^{3+}$  u



5 otros iones. Así, la preparación de los lodos según la presente invención puede estar precedida, por ejemplo, por tratamientos ulteriores inorgánicos, conocidos, de los pigmentos de titanio con  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  y/o fosfatos, o de ulteriores tratamientos orgánicos con aminas, hidroxialcanos, epóxidos, etc. El dióxido de titanio empleado para el procedimiento se puede obtener, tanto según el procedimiento de cloruro, como según el procedimiento de sulfato.

10 En las aminas a emplear se puede tratar de aminas puras, tales como, por ejemplo, metilamina, trietilamina, morfina, ciclohexilamina, de poliaminas, tales como, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, tetraetilenhexamina o de sus mezclas, en las alcanolaminas de mono-, di- o trialcanolaminas, tales, como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, o de sus mezclas. Estas aminas se emplean para la licuefacción en cantidades de aproximadamente 0,005 a 2 % en peso, preferentemente 0,05 a 0,5 % en peso, referido al pigmento de titanio. La cantidad óptima de amina depende aquí del pigmento empleado y de la concentración del organosulfonato, organosulfato o amida de ácido organosulfónico. Resultados especialmente favorables se obtienen cuando se emplean alcanolaminas tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina y/o diisopropanolamina en combinación con sulfonato alcalino o amidas de ácido alquilsulfónico etoxilado.

25 El efecto de los organosulfonatos, organosulfatos o amidas de ácido organosulfónico como estabilizadores es inesperado, ya que los compuestos mencionados ni sobre el pigmento



to de  $TiO_2$  ejercen ningún efecto dispersor y por sí solos no son capaces de licueficar las mezclas de  $TiO_2$  acuosas altamente concentradas que tengan una consistencia pastosa. En combinación con las aminas se presenta sin embargo, ya en concentraciones de 0,005 a 0,5 % en peso, referido al pigmento de titanio, un efecto estabilizador de larga duración; preferentemente se le agregan al sistema pigmento de titanio-amina-agua cantidades de 0,01 a 0,2 % en peso, referido al pigmento de titanio. Esta cantidad puede variar sin embargo algo según la concentración de pigmento presente. Al emplear derivados de alquilsulfona se necesita por lo general, con concentraciones en  $TiO_2$  más altas en el lodo, unas cantidades de amida de ácido alquilsulfónico o de alquilsulfonato algo más reducidas.

Los lodos de  $TiO_2$ , obtenidos con los estabilizadores empleados según la presente invención, poseen una fluidez muy alta. Mientras normalmente al agregar sólidos solubles a los lodos de  $TiO_2$  altamente concentrados se aprecian aumentos de la viscosidad y formación de grumos en los lodos obtenidos, según la presente invención se presenta un efecto contrario, que permite alcanzar concentraciones altas de un 80 % de  $TiO_2$  y más. Una ventaja especial de los alquilsulfonatos y de las amidas de ácido alquilsulfónico es su reducida tendencia a la formación de espuma. Hasta en una concentración de un 0,1 % se pueden dosificar y agitar rápidamente, por ejemplo, amidas de ácido sulfónico, sin que se forme espuma en la suspensión de sólidos. La reducida viscosidad de los lodos de  $TiO_2$  se mantiene y con ello se influencia positivamente la fluidez y la capacidad de bombeo. Un sedimento, que eventualmente se forme en reducida cantidad, no es viscoso al ser em-



pleados los aditivos de la presente invención y se puede volver a reagitar con mayor facilidad que en los lodos correspondientes, pero sin los aditivos.

5 Para la obtención de los lodos es ventajoso agregar el pigmento a la amina, o bien a la alcanolamina, por etapas, empleando un agitador de alta velocidad y de alta turbulencia (por ejemplo, un turboagitador o un agitador de hélices) hasta que se hayan alcanzado los porcentajes de contenido de sólidos y amina o alcanolamina deseados. Las suspensiones de  
10 pigmento, que ya se han endurecido (por ejemplo las tortas de filtración), se pueden "licueficar" en forma similar mediante intensa agitación (por ejemplo, amasamiento) con la amina o alcanolamina. En este lodo se agrega entonces el organosulfonato, organosulfato o amida del ácido organosulfónico bajo  
15 agitación o se gotea como solución.

Los lodos obtenidos según la presente invención se pueden secar y molturar. Los pigmentos obtenidos se pueden licueficar de nuevo en un solo proceso de trabajo con agua a un lodo de alto porcentaje.

20 Asimismo es posible mezclar o molturar el polvo de pigmento seco con las aminas o alcanolaminas empleadas para la "licueficación" bajo adición de los estabilizadores sulfurados especiales en estado sólido y la mezcla obtenida agitar a continuación en un solo proceso de trabajo con agua a una  
25 suspensión de alto porcentaje. Las suspensiones obtenidas según la presente invención se pueden dotar, sin que se empeoren sus propiedades, con pequeñas cantidades de aditivos. Así, como aditivos se pueden emplear los materiales de carga conocidos tales como sulfato de bario, carbonato de calcio, dolomita, silicatos o mica, en cantidades de 0,03 g a 5 % en peso  
30



(referido al pigmento de titanio) y/o agentes de modificación orgánicos, tales como por ejemplo, paraclorometacresol, Na-pentaclorofenolato, para ampliar así el margen de aplicación.

5 Las suspensiones obtenidas por la adición de los estabilizadores mencionados se pueden preparar en una forma estable durante varias semanas. La reducida tendencia de la suspensión, así obtenida, para formar un poso, para sedimentar o para variar la viscosidad es una propiedad especialmente valiosa. Para comprobar la viscosidad sirve la medición del tiempo de salida desde una copa de medición normalizada según DIN 10 53 211 con una tobera de 4 mm de diámetro (tiempo de salida para H<sub>2</sub>O a 20°C 10 - 11 segundos).

15 Para comprobar la estabilidad al almacenamiento se recogió cuantitativamente la tendencia de los lodos para formar posos. Para ello se pesaron 300 g de lodo en una copa de polietileno de 300 cc de capacidad y se dejó reposar durante 4 semanas. Después se giró la abertura de la copa de polietileno de manera que la abertura señalase hacia abajo y el eje formase un ángulo de 45° con la horizontal. En esta posición 20 se dejó la copa durante 5 minutos de manera que pudiera salir la parte líquida del lodo. La parte no fluible que quedaba en la copa fué pesada y se consideró como poso. Al emplear sólo las aminas puras o bien los aminoalcoholes sin estabilizadores los posos eran tenaces, sólidos y no se podían volver a 25 agitar y comprendían una parte considerable de los lodos empleados. En los lodos mezclados con estabilizadores se habían sedimentado cantidades considerablemente más reducidas de posos. Estos posos eran, además, blandos y cremosos y se podían volver a redispersar fácilmente. Los ejemplos siguientes explican la invención con más detalle. 30



Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo):

803,4 g de agua se presentaron en un recipiente y después de agregar 6,57 g de una mezcla compuesta de partes iguales de monoisopropanolamina y diisopropanolamina se introdujeron 2190 g de un pigmento de anatas, sin tratar, en porciones, bajo agitación en un agitador provisto de una hélice, a 2000 rpm. El lodo así formado tenía un contenido en  $TiO_2$  de un 73 % y un contenido de un 0,3 % de mono-diisopropanolamina (=Mipa/Dipa) referido al sólido. Sirvió para fines comparativos para los siguientes ejemplos 2 a 4. Como tiempo de salida en la copa DIN de 4 mm se midieron 18 segundos.

Ejemplo 2

En igual forma como descrito en el ejemplo 1 se preparó un lodo de anatas de 2190 g de anatas, 6,57 g de Mipa/Dipa y 801,2 g de agua. Después de terminar se repartieron homogéneamente en el lodo 2,19 g de una solución al 33 % alquilsulfonato sódico ( $C_{10}$ - $C_{18}$ -alquilo) mediante un agitador de hoja durante 5 minutos a 100 rpm. El tiempo de salida fue de 15 segundos. El lodo tenía después de la obtención la siguiente composición: 73 % de  $TiO_2$ ; 0,3 % de Mipa/Dipa y 0,033 % de alquilsulfonato sódico.

Un segundo preparado de este lodo se vertió, después de su obtención, en una artesa de chapa esmaltada y se secó en una capa de 5 mm de espesor a  $80^{\circ}C$ . Las plaquitas formadas después de secar se molturaron fácilmente en un mortero y el polvo del pigmento se mezcló con la cantidad de agua necesaria para la formación de un lodo al 73 %. Se presentó de nuevo licuefacción. Después de una breve dispersión (1 minuto) con el disco disolvedor, se obtuvo un lodo con las propiedades originales.



Ejemplo 3.

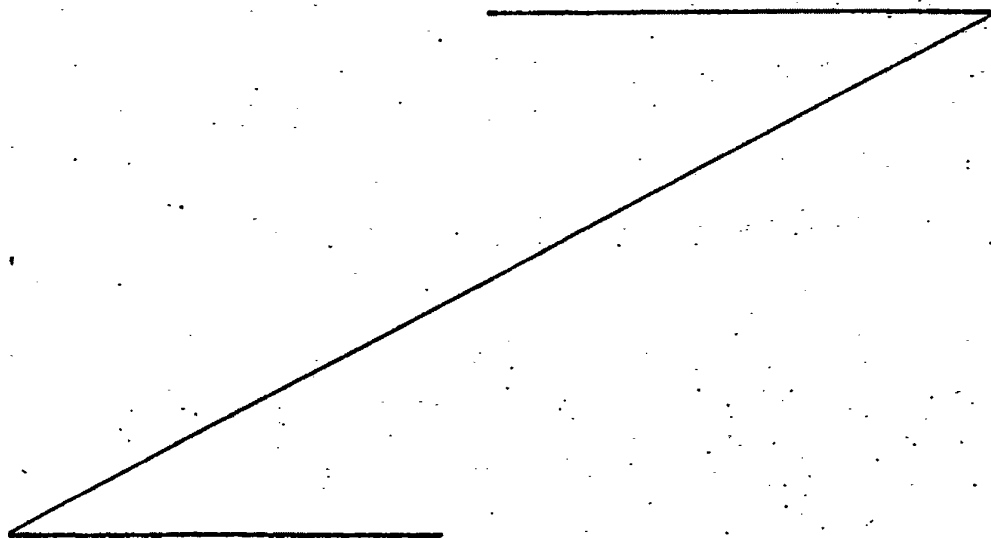
5 Como descrito en el ejemplo 1 se preparó de 2190 g de anatas, 6,57 g de Mipa/Dipa y 802,3 g de agua un lodo al que en la forma descrita en el ejemplo 2 se le agregaron 1,1 g de dibutilnaftalinsulfonato finamente pulverizado  $(C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3^-Na^+$ . El lodo terminado contenía un 73 % de  $TiO_2$ ; 0,3 % de Mipa/Dipa y 0,05 % de dibutilnaftalinsulfonato.

Ejemplo 4

10 De 2190 g de anatas, 6,57 g de Mipa/Dipa y 801,2 g de agua se preparó un lodo como en el ejemplo 1. A este lodo se le agregaron como estabilizador en la forma descrita en el ejemplo 2, 2,19 g de Na-laurilsulfato  $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$  y se obtuvo un lodo con la composición 73 % de  $TiO_2$ , 0,3 % de Mipa/Dipa y 0,1 % de Na-laurilsulfato.

15 Comprobación de la formación de posos ejemplos 1 a 4:

Los lodos de los ejemplos anteriores se almacenaron para la comprobación de la formación de posos durante 4 semanas y de las muestras independientes se efectuó, como descrito, 20 semanalmente una determinación del peso (Tabla 1)





T A B L A 1:

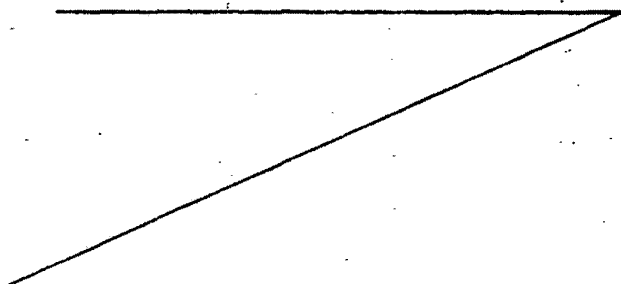
Ejemplo nº	Estabilizador	‰ referido al TiO <sub>2</sub>	g de peso despues		
			1 se mana	2 semanas	3
1	-	-	26,6	38,6	
2	Na-alkylsul- fonato	0,033	6,4	13,2	
3	Dibutilnafta- linsulfonato	0,05	10	16	
4	Na-Laurilsulfo nato	0,1	6	7	





- 13 bis -

de semanas	4 semanas	Constitución del peso después de 4 semanas
57,0	72,6	sólido, tenaz no se puede volver a agitar
16,0	26,7	blando, se puede volver a agitar bien
25	26	cremoso fácil de agitar
10	10	blando fácil de agitar



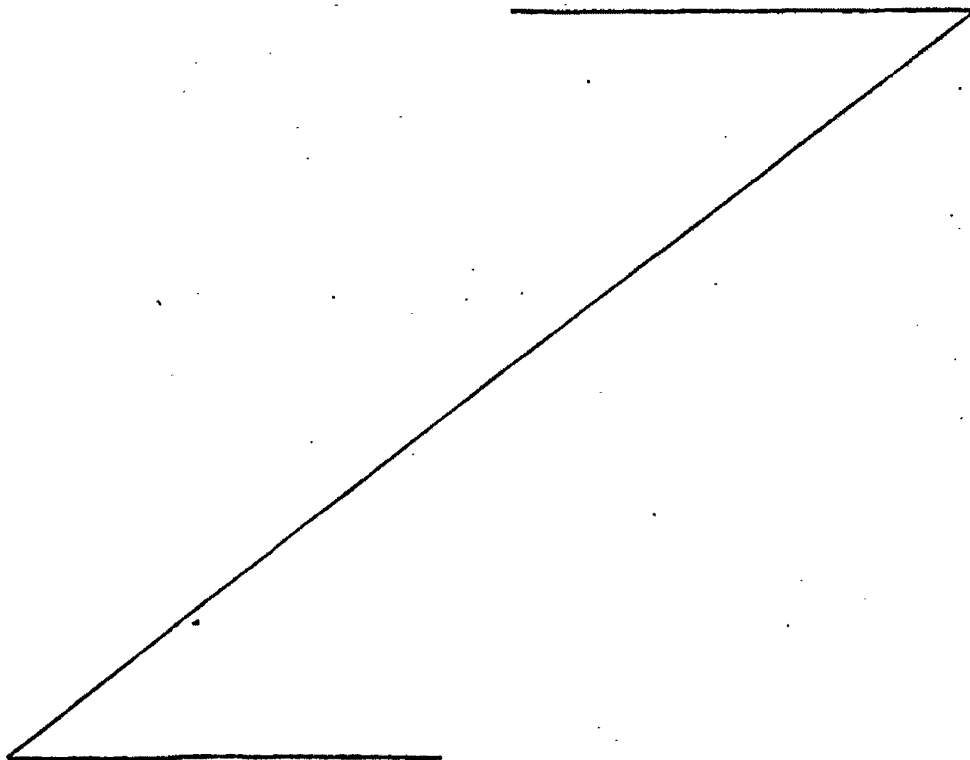


Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)

Empleando un disco de Cowles se incorporaron, a 1500 revoluciones por minuto, 2430 g de un pigmento de anatas sin tratar en 565,1 g de agua y 4,9 g de Mipa/Dipa. El lodo obtenido después de completarse la dispersión contenía un 81% de  $TiO_2$  y un 0,2 % de Mipa/Dipa con un tiempo de salida de la copa DIN de 4 mm de 30 segundos.

Ejemplo 6

En igual forma como en el ejemplo 5 se preparó un lodo de 2430 g de pigmento de anatas, 563,9 g de agua y 4,9 g de Mipa/Dipa. A este lodo se le agregaron 1,22 g de una solución al 33 % de Na-alquilsulfonato  $C_{12}$ - $C_{18}$ -alquilo  $SO_3^- Na^+$  como estabilizador, obteniéndose así un lodo de la composición 81 % de  $TiO_2$ , 0,2 % de Mipa/Dipa y 0,017 % de Na-alquilsulfonato que tenía un tiempo de salida de 30 segundos. Comprobación de la formación de posos de los ejemplos 5 y 6.

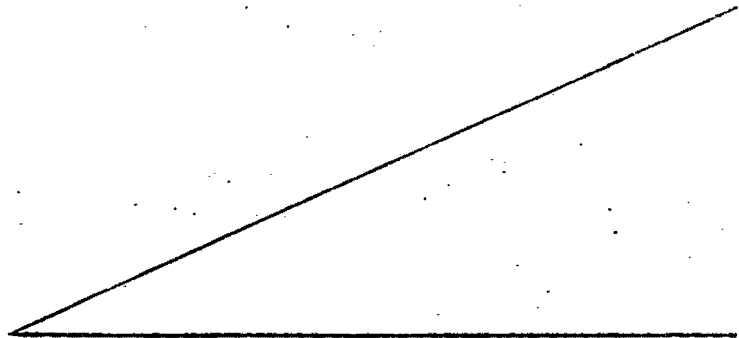




T A B L A 2

Comprobación de la formación de

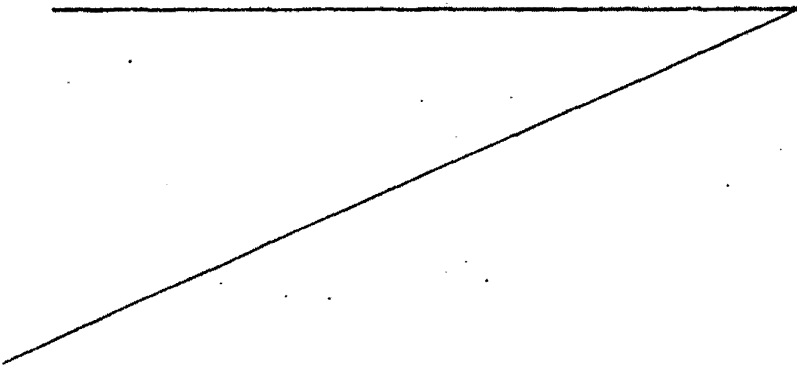
Ejemplo nº	Estabilizador	% referido al $TiO_2$	g de peso después	
			1 semana	2 semanas
5	-	-	15	49
6	Na-Alquilsulfo nato	0,017	7	7





posos

de		Constitución del poso después de 4 semanas
3 semanas	4 semanas	
92	93	sólido, no se puede agitar
8	12	pastoso, agitable





Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo):

5

La realización del ensayo se efectuó como descrito en el ejemplo 5. Como sólidos se emplearon 2100 g de un pigmento de rutilo sin tratar dotado de un 0,5 % de  $Al_2O_3$ . Como agente de dispersión sirvieron 10,5 g de etilendiamina en 889,5 g de agua. El lodo terminado con un 70 % de  $TiO_2$  y 0,5 % de etilendiamina tenía un tiempo de salida de 15 segundos.

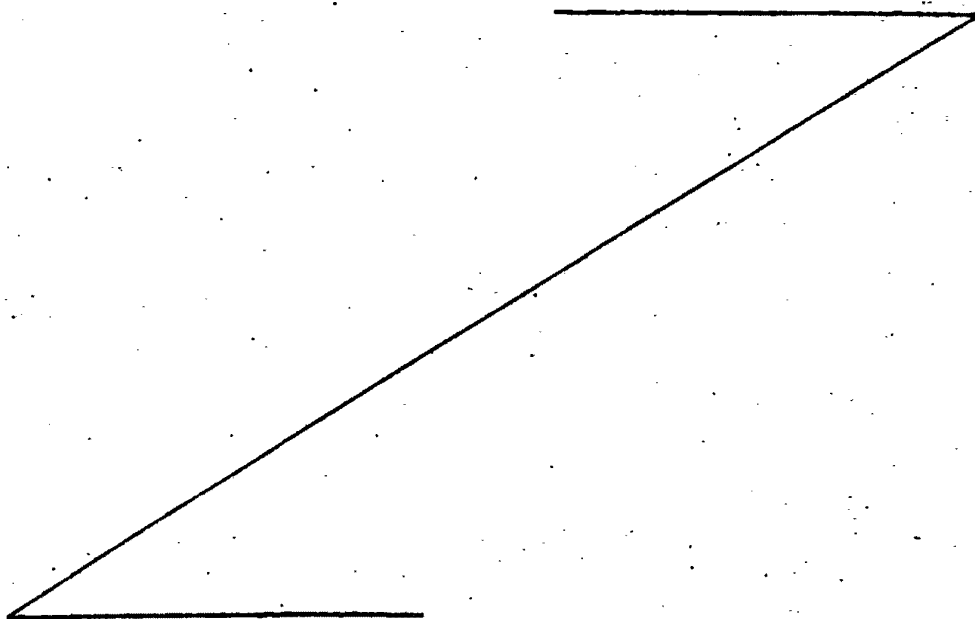
Ejemplo 8

10

Según el ejemplo 7 se preparó de 2100 g del mismo pigmento de rutilo, 10,5 g de etilendiamina y 887,4 g de agua un lodo al que, como en el ejemplo 2, se le agregaron 2,1 g de una solución al 33 % de Na-alquilsulfonato con lo que se obtuvo un lodo con un 70 % de  $TiO_2$ , 0,5 % de etilendiamina y 0,033 % de Na-alquilsulfonato con un tiempo de salida de 15 segundos.

15

Comprobación de la formación de posos de los ejemplos 7 y 8.

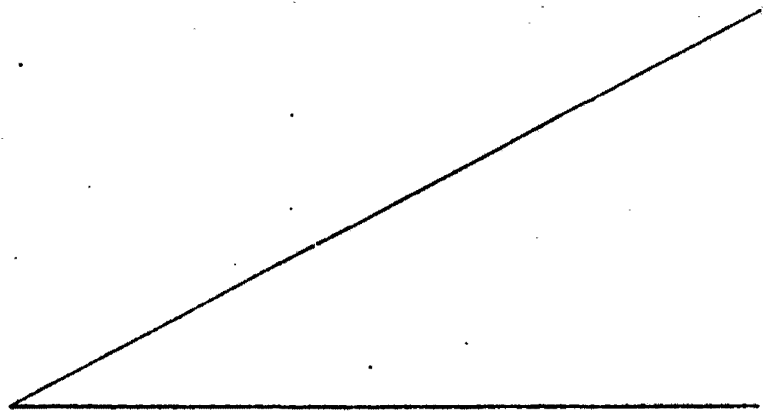




T A B L A 3

Comprobación de la formación de pe

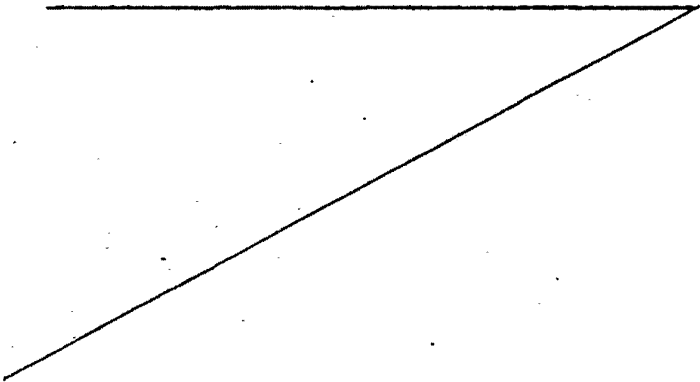
Ejemplo nº	Estabilizador	% referido al $TiO_2$	g de peso despu		
			1 semana	2 semanas	3 se
7	-	-	13	39	
8	Na-Alquilsul- fonato	0,033	11	29	





acs

es de mahas	4 semanas	Constitución del poso después de 4 semanas
46	55	pastoso
34	38	cremoso





Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo):

El ensayo se realizó como en el ejemplo 5 con el siguiente preparado:

2100 g de pigmento de rutilo, sin dotar, tratado posteriormente  
5 con un 3 % de  $Al_2O_3$   
10,5 g de  $\gamma$ -aminopropilmorfolina y  
889,5 g de agua.

El lodo obtenido, de la composición 70 % de sólidos,  
10 0,5 % de  $\gamma$ -aminopropilmorfolina, tenía un tiempo de salida de  
13 segundos. Después de 4 semanas se pesaron 21 g de posos es  
pesados.

Ejemplo 10

El lodo obtenido según el ejemplo 5 de  
2100 g del pigmento de rutilo del ejemplo 9

15 10,5 g de  $\gamma$ -aminopropilmorfolina y  
887,4 g de agua

se le agregaron como descrito en el ejemplo 2, 2,1 g de la so  
lución al 33 % de Na-alquilsulfonato obteniéndose así un lodo  
con un 70 % de sólidos, 0,5 % de  $\gamma$ -aminopropilmorfolina y  
20 0,033 % de Na-alquilsulfonato con un tiempo de salida de 13  
segundos. El poso formado después de 4 semanas pesaba 15 g  
y era cremosamente blando.

Ejemplo 11

En un recipiente de 3 litros se presentaron 800 g  
25 de agua y se mezcló con 3,2 g de Mipa/Dipa. Bajo agitación  
con un disco disolvedor (diámetro = 70 mm) se pudieron introdu  
cir a continuación 3,2 kg de un pigmento de anatas molturado  
sin tratar. El lodo formado con un contenido en sólidos de  
un 80 % con 0,1 % de agente de dispersión tenía un tiempo de  
30 salida de 25 segundos de una copa DIN de 4 mm. Sirvió como



lodo comparativo para las suspensiones de  $TiO_2$  obtenidas según la presente invención mencionadas en el ejemplo 12 y 13.

Ejemplo 12

5 En cada caso un kilogramo del lodo de anatas obtenido en el ejemplo 11 se agitó lentamente en un tubo de vidrio con un agitador de aletas y se mezcló con 0,08 ó bien 0,8 g de una dietanolamida de ácido ( $C_{12}$ - $C_{18}$ )-alquilsulfónico. El tiempo de salida de la copa DIN de 4 mm varió sólo ligeramente a 28 segundos pero la comprobación de la estabilidad al almacenamiento en el transcurso del tiempo dió considerables mejoras con respecto a la formación de sedimentos.

Ejemplo 13

15 1 Kg del lodo obtenido según el ejemplo 11 se mezcló con 0,8 g de una etanolamida de ácido ( $C_{12}$ - $C_{18}$ )-alquilsulfónico bajo agitación y se comprobó la tendencia a la formación de posos llenando cada vez 300 g de suspensión de sólidos en copas de material sintético. Después de 1, 2 y 4 semanas se inclinaron las copas a  $45^\circ$  y se dejó salir el lodo. Después de una salida durante 5 minutos se pesaron las copas y la proporción que quedaba en la copa se consideraba como poso.

Ejemplo 14

25 1 Kg del lodo obtenido en el ejemplo 11 se mezcló con 0,8 g de un amidoetoxilato de ácido ( $C_{12}$ - $C_{18}$ )-alquilsulfónico con 5 moles de óxido etilénico por mol de sulfonamida y análogo al ejemplo 13 se observó la formación de posos.

Mejora del comportamiento de sedimentación de los lodos de  $TiO_2$  según la presente invención.



Ejemplo nº	Estabilizador	% referido al TiO <sub>2</sub>	Posos g después de			Constitución del poso
			1 semana	2 semanas	4 semanas	
11	-	-	39	72	95	pastoso
12	(C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )-Alquil-SO <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>2</sub>	0,01	26	36	47	cremoso
		0,1	24	29	47	fácilmente agitable
13	(C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )-Alquil-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	0,1	./.	2	7	./.
14	(C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )-Alquil-SO <sub>2</sub> -NH(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O) <sub>5</sub> H	0,1	27	33	49	cremoso

Ejemplo 15

5 a) En un recipiente de acero inoxidable de 5 litros de capacidad se presentaron 1,5 kg de agua y se mezcló con 4,0 g de una mezcla de monoisopropanolemina y diisopropanolemina. Bajo agitación con un disolvente (diámetro 100 mm) a 1000 rpm se agregaron en el transcurso de 20 minutos 4,0 kg de anatas. El lodo tenía un contenido en sólidos de un 72 % con una proporción de agente de dispersión de un 0,1 % referido al TiO<sub>2</sub> empleado. El tiempo de salida en la copa DIN ascendió a 20 segundos. La comprobación del poso se efectuó según el ejemplo 13.

10 b) 1 Kg del lodo de arriba se mezcló en un tubo de vidrio bajo lenta agitación con 0,72 g de (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo-SO<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH. El tiempo de salida se encontraba en 18



segundos, habiéndose modificado por lo tanto sólo ligeramente, mientras la formación de posos se había reducido y se había mejorado considerablemente la agitabilidad en comparación con el ensayo comparativo.

5

c) 1 kg del lodo preparado bajo a) se mezcló bajo lenta agitación con 0,72 g de (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo-SO<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>. El tiempo de salida fué de 18 segundos. Se había reducido la formación de posos.

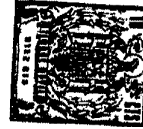
Ejemplo nº	Estabilizador	% referido al TiO <sub>2</sub>	Posos g después de			Constitución del poso
			1 semana	2 semanas	4 semanas	
15 a	-	-	34	42	55	dilatante no agitable
b	(C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	0,1	10	17	17	cremoso, ligero
c	(C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> )-SO <sub>2</sub> -N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>2</sub>	0,1	10	17	25	agitable

- NOTA -

25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 5 de abril de 1974, bajo el número P 24 16 720.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que

30



constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUSPENSIONES ACUOSAS; FLUIDAS DE PIGMENTOS DE TITANIO;** caracterizándose por lo siguiente:

5

1º.- Procedimiento para la obtención de suspensiones acuosas, fluidas de pigmentos de titanio, con elevado contenido en sólidos mediante adición de aminas alifáticas y/o alcanolaminas, caracterizado porque a los pigmentos de titanio, antes, durante o después de su suspensión se les agregan organosulfonatos, organosulfatos, amidas de ácido organosulfónico o mezclas de estos compuestos sulfurados en medio acuoso.

10

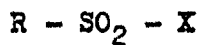
2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como pigmento de titanio se emplea un pigmento de  $TiO_2$ .

15

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en las suspensiones se incorporan un 0,005 a 0,5, preferentemente 0,01 a 0,2 % en peso del compuesto sulfurado, referido al pigmento de titanio.

20

4º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a las suspensiones se incorporan compuestos sulfurados de fórmula general I



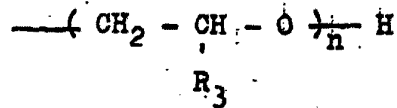
25

donde R significa un resto alquilo o alcoxi, de cadena recta o ramificada, con 10 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, un resto alifático-aromático con 12 a 24 átomos de carbono, X significa  $OM$  ó  $NR_1R_2$ , donde M es  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $1/2$ ,  $R_1$  y  $R_2$ , independientes entre sí, significan hidrógeno,  $C_1-C_4$  alquilo o el res

30



to



5 donde n representa 0 a 10 y R<sub>3</sub> es H ó CH<sub>3</sub>, bajo la condición de que sólo R<sub>1</sub> ó R<sub>2</sub> es un resto C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alquilo y cuando X significa NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> no puede tener el significado de un resto alcoxi.

10 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en las suspensiones se incorporan sales alcalinas, amónicas o alcalino-térreas de monoésteres de ácido sulfúrico alifáticos con 12 a 18 átomos de carbono.

15 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en las suspensiones se incorporan sales alcalinas, amónicas o alcalino-térreas de ácidos sulfónicos alifáticos con 12-18 átomos de carbono.

20 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en las suspensiones se incorporan alcohol- y dialcoholamidas de ácido alquilsulfónico, de cadena recta, con 10-18 átomos de carbono en el resto alquilo y 2 a 3 átomos de carbono en el resto alcohol.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se incorporan 0,005 a 2, preferentemente 0,05 a 0,5 % en peso de etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina y/o diisopropanolamina.

