



ESPAÑA

ES	NUMERO	A1
	<b>448132</b>	
	FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

60 PRIORIDADES:	61 PAIS
61 NUMERO	62 FECHA
P 25 22 987.2	23.5.75
	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09C	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS DE DIOXIDO DE TITANIO ESTABLES AL ENTIZADO.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Dr.Heinz-Peter Hemmerich, Dr.Hans Jürgen Rosenkranz, Dr.Wolfgang Papenroth, Dr.Aloys Klaeren.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

**POOR  
QUALITY**

Esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de pigmentos de dióxido de titanio estables al entizado mediante tratamiento ulterior con polímeros orgánicos, así como al empleo de estos pigmentos para el coloreamiento de revestimientos de laca.

Ya es conocido que la fotoactividad de los pigmentos de dióxido de titanio producen una disociación acelerada de los aglutinantes de las pinturas en el exterior, lo que conduce a un entizado de las pinturas. Asimismo es conocido que la resistencia al entizado de los pigmentos de dióxido de titanio se puede mejorar mediante la incorporación de iones extraños en el latex de dióxido de titanio seguido de un tratamiento ulterior inorgánico, por ejemplo, con capas de acado de  $Al_2O_3$  o bien  $SiO_2$ . Sin embargo, tampoco los pigmentos de dióxido de titanio tratados ulteriormente en forma inorgánica son fotoquímicamente inertes. Además, los pigmentos de dióxido de titanio tratados ulteriormente en forma orgánica presentan, por lo general, unas propiedades de dispersión inadecuadas.

También es conocido que los pigmentos de dióxido de titanio se pueden tratar ulteriormente en forma orgánica. La publicación alemana DAS 1.467.442 describe el tratamiento de pigmentos de dióxido de titanio con los productos de reacción de polioles con óxidos alquilénicos. La publicación alemana DOS 2.001.381 describe el tratamiento ulterior de pigmentos inorgánicos con resinas alquídicas modificadas con ácidos grasos no secantes. En ambos casos se mejora la dispersabilidad de los productos en los aglutinantes de lacas y materiales sintéticos. Desgraciadamente, sin embargo, estos tratamientos ulteriores no afectan la resistencia al entizado de los pigmentos de dióxido de titanio en un margen

significante.

Por la patente US 3.133.893 es conocido que los pigmentos orgánicos o inorgánicos se pueden revestir con polímeros de vinilo mediante un método que comprende la polimerización de monómeros de vinilo en presencia del pigmento en fase acuosa y en presencia de emulsionantes y catalizadores de peróxido, tales como peroxodisulfato amónico. Los productos obtenidos mediante este método presentan una dispersabilidad mejorada en los materiales sintéticos, resinas y fibras sintéticas. Desgraciadamente, los pigmentos de  $TiO_2$  obtenidos por este procedimiento dan unos valores de brillo inadecuados para la pigmentación de lacas, independientemente de que el comportamiento al entizado de los dióxidos de titanio no resultan influenciados favorablemente en medida significativa.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es mejorar la resistencia al entizado de los pigmentos de dióxido de titanio mediante un tratamiento ulterior orgánico especial.

La presente invención pone a disposición un procedimiento para la obtención de pigmentos de dióxido de titanio resistentes al entizado mediante un tratamiento ulterior orgánico con polímeros de vinilo en fase acuosa seguido de la separación de la fase acuosa y secado, que se caracteriza porque el pigmento de dióxido de titanio se mezcla como mínimo con un polímero de vinilo en forma de un latex acuoso, aplicándose de esta manera el polímero al pigmento, en cantidades de como mínimo alrededor un 0,1 % en peso, basado en el pigmento final, ajustándose el contenido de agua en la mezcla a como mínimo alrededor de un 30 % en peso,

después de lo cual el latex se coagula en forma conocida.

Pigmentos de dióxido de titanio adecuados, que se pueden tratar con polímeros orgánicos según la presente invención, son los pigmentos de anatasa o rutilo no tratados  
5 ulteriormente o tratados ulteriormente en forma inorgánica u orgánica, o los titanatos de metal alcalino o alcalino-térreo, tales como, por ejemplo,  $K_2Ti_6O_{13}$ ,  $Na_2Ti_6O_{13}$ ,  $MgTiO_3$ ,  $Mg_2TiO_4$ ,  $MgTi_2O_5$ ,  $CaTiO_3$ .

El "tratamiento" del pigmento según la presente  
10 invención puede ser un revestimiento uniforme del pigmento inorgánico con un polímero orgánico. Sin embargo, el revestimiento puede ser asimismo incompleto e irregular. Bajo el efecto de este revestimiento la interacción entre la superficie de los pigmentos de dióxido de titanio y el polímero  
15 va más allá de la interacción normalmente encontrada en las mezclas simples de pigmentos y polímeros. Mientras el componente polímero, por ejemplo, de dióxido de titanio/mezclas de poliestireno del tipo obtenible por dispersión de dióxido de titanio en una solución de poliestireno, seguido de  
20 precipitación en metanol, se puede extraer totalmente con disolventes orgánicos adecuados, tales como benceno, por ejemplo, el componente polímero de los pigmentos de dióxido de titanio tratados con poliestireno según la presente invención sólo se pueden extraer, en una magnitud relativamente  
25 pequeña, con los mismos disolventes orgánicos. La fracción de polímero extraíble de los pigmentos de dióxido de titanio tratados de acuerdo con la presente invención asciende, por lo general, entre aproximadamente un 20 y 40 %.

Los polímeros del tipo que se pueden obtener de  
30 monómeros de vinilo radicalmente polimerizables son adecua-

dos para el tratamiento de pigmentos de dióxido de titanio según la presente invención. Monómeros de este tipo son, por ejemplo, los dienos tales como 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno; estirenos,  $\alpha$ -metil-estireno; ácido (met)acrílico, (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, de etilo y de butilo, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; éteres de vinilo, tales como metil-, etil- e isobutil-viniléter; vinilcetonas, tales como metil-vinil-cetona y metil-isopropenil-cetona; compuestos alílicos, tales como alcohol alílico, cloruro alílico y acetato alílico; cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Monómeros de vinilo preferentes son estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo.

El tratamiento de los pigmentos de dióxido de titanio según la presente invención se puede efectuar tanto con homopolímeros como con copolímeros de como mínimo dos de los monómeros arriba mencionados. El contenido en polímero del producto obtenido por el tratamiento según la presente invención asciende a aproximadamente un 0,1 a 30 % en peso, preferentemente aproximadamente a un 1 a 20 % en peso y, con especial preferencia, aproximadamente a un 2 - 10 % en peso.

En la realización general del procedimiento de la presente invención se prepara un latex de como mínimo uno de los monómeros arriba mencionados mediante polimerización por emulsión según métodos standard (H. Logemann, "Makromolekulare Stoffe", en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", publicado por Eu. Muller, volumen XIV/1, páginas 133/

356, 433/463, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961).

Los polímeros presentes en forma de latex tienen un peso molecular medio entre 100.000 hasta varios millones. Los pigmentos de dióxido de titanio se tratan entonces con el latex mediante mezcla inicial del latex con el pigmento seco o húmedo o con una suspensión acuosa del pigmento. El contenido de agua en la mezcla en total, compuesta del pigmento o de la suspensión del pigmento y latex, debe ascender como mínimo hasta un 30 % en peso y, preferentemente, a más de aproximadamente un 40 % hasta aproximadamente un 90 % en peso. El polímero se precipita entonces por coagulación según cualquiera de los métodos normalmente usados en los procedimientos de polimerización en emulsión (Houben-Weyl, loc,cit, páginas 468-493). Para ello, la suspensión de pigmento de dióxido de titanio conteniendo latex se puede coagular a) con alcoholes, tales como metanol, etanol e isopropanol, o con cetonas, tales como acetona, o b) con electrolitos en forma de sales inorgánicas y/o ácidos y/o lejías.

Después de haber precipitado el polímero el pigmento de dióxido de titanio tratado con polímero de vinilo se aísla por filtración bajo succión, se lava y seca o simplemente por secado por pulverización. Asimismo es posible transformar el producto en forma filtrable mediante congelación y ulterior descongelación o mediante aislamiento por concentración por evaporación.

En una forma de realización preferente del procedimiento de la presente invención el latex se vierte bajo intensa agitación en una suspensión acuosa de pigmento. Finalmente, se completa la coagulación del latex mediante

adición de sales inorgánicas hidrosolubles de iones de metal polivalentes, por ejemplo, con  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$  y  $HgCl_2$ . Se emplea preferentemente  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $AlCl_3$  y  $Al_2(SO_4)_3$ . Asimismo es posible emplear una solución acuosa de la sal inorgánica o bien la sal sólida como tal. La concentración de sal en la solución en caso dado empleada es de reducida importancia. Por lo general, se necesitan aproximadamente un 0,1 a 10 % de sal inorgánica, calculado sobre el peso total del pigmento empleado más el contenido en sólidos de latex. En los casos donde se empleen alcoholes o cetonas en lugar de electrolitos se precisa generalmente de un 3 a 100 %, calculado sobre el peso del contenido en sólidos del latex empleado.

Los pigmentos de dióxido de titanio tratados se pueden secar a temperaturas alrededor de 10 a 300°C y, preferentemente, a temperaturas alrededor de 50 a 200°C.

Los pigmentos de dióxido de titanio tratados ulteriormente según la presente invención muestran una resistencia extremadamente buena al entizado y son adecuados para las aplicaciones usuales de los pigmentos de dióxido de titanio. Los pigmentos tratados ulteriormente según la presente invención son especialmente adecuados para la pigmentación de lacas, a las cuales se les puede agregar en las cantidades usuales y mediante métodos convencionales. Las lacas de esta clase pueden contener los aditivos usuales, tales como ulteriores pigmentos, materiales de carga, agentes auxiliares, por ejemplo, agentes de fluidez, agentes evitadores de la formación de piel, tales como, por ejemplo, oximas, etc.

Como aglutinantes adecuados para los agentes de revestimiento entran en consideración todos los aglutinantes usuales para las lacas, por ejemplo, las resinas naturales y sus productos de transformación, tales como goma laca, resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas de epóxido, por ejemplo, a base de epiclorohidrina y bisfenol A, resinas fenólicas, tales como novolacas, úrea y resinas de melamina, poliuretanos, por ejemplo, basados en poliéteres conteniendo grupos OH y poliisocianatos, nitrocelulosa, resinas polímeras (lacas sintéticas), tales como caucho clorado.

El procedimiento de la presente invención se ilustra en los ejemplos siguientes.

#### Ejemplos 1 a 5

De los monómeros o bien mezclas de monómeros mencionados en la tabla I se prepararon látices correspondientes de la manera siguiente: a través de 250 partes de agua se pasó  $N_2$  aproximadamente durante media hora. Después se agregaron 100 partes de monómero o bien de mezcla de monómeros y 4 partes de un alquilsulfonato sódico ( $C_{12}$ - $C_{18}$ -alquilo) como emulsionante bajo fuerte agitación y conduciendo  $N_2$  por encima. Se goteó entonces a  $50^\circ C$  lentamente una solución de 0,5 partes de  $K_2S_2O_8$  y 0,25 partes de  $NaHSO_3$  en 20 partes de agua y se siguió agitando durante 4 horas a esta temperatura.

La suspensión acuosa (aproximadamente con un 30 % de  $TiO_2$ ) del pigmento de  $TiO_2$  deseado se mezcló entonces con la cantidad deseada del latex deseado bajo fuerte agitación. Para la obtención de un pigmento de  $TiO_2$  tratado con un 10 % de poliestireno, como ejemplo, se suspendieron 90

partes de pigmento de  $TiO_2$  en 210 partes de agua. Esta suspensión se mezcló entonces con 37,5 partes de un latex de poliestireno ( $\surd$  10 partes de poliestireno) obtenido como arriba descrito, bajo fuerte agitación. La precipitación del latex se completó finalmente mediante adición de unas 10 partes de una solución al 10 % de  $Al_2(SO_4)_3$ , el producto se separó por succión, se lavó varias veces con agua y se secó. Los rendimientos en producto, referido a la suma en peso del pigmento de  $TiO_2$  empleado y la parte en sólidos del latex eran prácticamente cuantitativos. En la tabla 1 se han resumido los pigmentos de  $TiO_2$  así tratados con polímeros.

Tabla 1

Ejemplo	Pigmento de $TiO_2$ <sup>1)</sup>	Latex <sup>2)</sup>	Cantidad de latex % en peso <sup>3)</sup>
1	B	60 estireno 40 acrilato de butilo	5
2	B	" "	4
3	B	" "	2
4	B	100 metacrilato de metilo	10
5	A	60 estireno 40 acrilato de butilo	10

1) Pigmento de  $TiO_2$  A: pigmento rutilo no tratado ulteriormente

Pigmento  $TiO_2$  B: pigmento de rutilo tratado ulteriormente con acuato de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$

2) Monómero o mezclas de monómeros empleadas para la preparación del latex. Las cifras representan las proporciones en peso de los monómeros en la mezcla.

3) Cantidad de latex empleado, expresado como contenido en sólidos de latex, en % en peso, calculado sobre el peso total del pigmento de  $TiO_2$  más contenido en sólidos.

5 10 g del producto del ejemplo 1 se extraen durante 20 horas con benceno en un aparato de Soxhlet. Se halló que el extracto contenía 0,16 g de copolímero de estireno/acrilato de butilo, es decir, que sólo un 32 % del polímero fué extraíble. (En contraste, el componente polímero de un producto obtenido simplemente por dispersión de  $TiO_2$  en una solución de un copolímero de estireno/acrilato de butilo preparado independientemente, seguido de precipitación en metanol, se puede extraer totalmente con benceno en el aparato de Soxhlet).

15 Los productos tratados con los polímeros se molturaron con una resina alquídica en un molino de bolas para obtener lacas con una concentración en volumen de pigmento (PVC) de un 15 %, calculado sobre el  $TiO_2$ . Placas de ensayo de metal revestidas con estas lacas se expusieron a condiciones atmosféricas en un Weather-O-Meter de arco de carbón con 8 filtros de Corex D y un ciclo de pulverización de 17:3.

25 Como comparación se preparó cada vez una laca con el pigmento de  $TiO_2$  A o bien con el pigmento de  $TiO_2$  B, pero que no había sido tratado con un polímero y con ellos se recubrieron chapas de prueba, que se comprobaron bajo condiciones idénticas.

30 Las placas de ensayo expuestas a la acción atmosférica se emplearon para determinar los estados de entizado según el método de banda de adhesivo (DIN 53223). Estado de entizamiento 1 significa un entizado incipiente, mientras estado de entizamiento 5 significa el mayor nivel de entiza-

do (DIN 53230).

Tabla 2

5	Componente polímero (%)	Exposición a condiciones atmosféricas en el "Weather-O-meter" en horas hasta un		
		Estado de entizamiento 1	Estado de entizamiento 5	
	Comparación	-	280	400
	Ejemplo 1	5	390	590
10	Ejemplo 3	2	330	460
	Ejemplo 4	10	300	585

15 La laca comparativa no expuesta a las condiciones atmosféricas tiene un valor de brillo de 77, medido a 20° con un medidor de brillo según Gardner. Las lacas basadas en los productos de los ejemplos 3 y 4 tienen unos valores de brillo de 75 y 61 respectivamente.

Tabla 3

20	Componente polímero (%)	Exposición a condiciones atmosféricas en el "Weather-O-meter" en horas hasta un		
		estado de entizamiento 1	estado de entizamiento 5	
	Comparación	-	520	920
	Ejemplo 2	4	600	1250

Tabla 4

5

	Componente polímero (%)	Exposición a condiciones atmosféricas en el "Weather-O-meter" en horas hasta un estado de entizamiento	
		1	5
Comparación	-	270	375
Ejemplo 5	10	360	560

NOTA .-

10

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.

15

REIVINDICACIONES

20

1.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de dióxido de titanio estables al entizado, caracterizado porque un pigmento de dióxido de titanio se mezcla como mínimo con un polímero de vinilo, en forma de un latex acuoso, en una cantidad de como mínimo 0,1 % en peso, calculado sobre el pigmento, el contenido en agua de la mezcla se ajusta como mínimo a un 30 % en peso, después de lo cual el latex resultante se coagula y el pigmento de dióxido de titanio se recupera.

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento de dióxido de titanio se recupera por aislamiento y secado del latex coagulado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento de dióxido de titanio se recupera

**POOR  
QUALITY**

ra por secado por pulverización del latex coagulado.

5 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero de vinilo está basado en un dieno y/o estireno y/o ácido (met)acrílico y/o un (met)acrilato y/o (met)acrilamida y/o (met)acrilonitrilo y/o un éster de vinilo y/o un éter de vinilo y/o una cetona de vinilo y/o un compuesto alílico y/o cloruro de vinilo.

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el pigmento de dióxido de titanio se trata con un 0,1 hasta 30 % en peso de polímero de vinilo.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el pigmento de dióxido de titanio se trata con un 1 hasta 20 % en peso de polímero de vinilo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el pigmento de dióxido de titanio se trata con un 2 hasta 10 % en peso de polímero de vinilo.

20 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque el pigmento tratado ulteriormente se seca a temperaturas entre 10 y 300°C.

9.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de dióxido de titanio estables al entizado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 21 MAY 1976  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MOJER  
W. de Finanzas L. Gasia Fernández

