



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	448.165	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	21.5.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 580.192	23.5.75	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO DE TiO_2 REVES TIDO.

71 SOLICITANTE (S)

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Wilmington, DELAWARE, ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)

Alvin Allen.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU

1 grado de poder cubriente tan alto como es conveniente en mu-
chas composiciones de pintura. La aplicación de una alúmina
suelta, es decir, porosa, al TiO_2 recubierto de sílice den-
5 densa mejora la dispersabilidad del TiO_2 recubierto de sílice
densa sin sacrificar su duración pero no aumenta significa-
tivamente el poder cubriente del TiO_2 recubierto de sílice
densa. La aplicación de un revestimiento poroso constituido
esencialmente por alúmina y sílice al dióxido de titanio pig-
mentario proporciona un pigmento revestido con un poder cu-
10 briente generalmente mayor que el del pigmento revestido den-
samente pero con una duración menor de lo deseable para mu-
chas aplicaciones.

Esta invención proporciona un TiO_2 pigmentario revesti-
do de tal forma que combina la duración de los revestimientos
15 de sílice densa con el poder cubriente de los revestimientos
hidratados sueltos.

Para los fines de esta memoria, pigmentario significa
que el material es pulverulento y de buena blancura, con un
diámetro medio de partícula de 0,15 a 0,3 micras aproxima-
20 damente.

Esta invención proporciona un pigmento de TiO_2 reves-
tido constituido esencialmente por un núcleo de TiO_2 pigmen-
tario, un revestimiento interno denso de 1 a 10 % en peso de
sílice amorfa densa, calculada como SiO_2 y basada la propor-
25 ción en el TiO_2 pigmentario no revestido y de 0 a 5 % en peso

1 de alúmina, calculada como Al_2O_3 y basada en el TiO_2 pig-
mentario no revestido, y un revestimiento externo poroso de
sílice porosa y alúmina. La sílice porosa en el revesti-
miento externo poroso se encuentra en una proporción de 0,5
5 a 15 % en peso, calculada como SiO_2 y basada en el TiO_2 pig-
mentario no revestido y la alúmina en el revestimiento exter-
no poroso se encuentra en una proporción de 0,5 a 11 % en
peso, calculada como Al_2O_3 y basada en el TiO_2 pigmentario
no revestido. La cantidad preferida de sílice amorfa densa
10 en el revestimiento interno denso es de 3,5 a 6 % en peso.
Cuando hay alúmina en el revestimiento interno denso, la
cantidad preferida es de 1 a 3 % en peso. En el revestimien-
to externo poroso se prefiere que la proporción de sílice po-
rosa sea de 5 a 10 % en peso y la de alúmina de 5 a 10 % en
15 peso.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento para la preparación de pigmento de TiO_2 revesti-
do mediante las operaciones de: (i) ajustar el pH de una sus-
pensión acuosa de TiO_2 pigmentario entre 9 y 10 aproximada-
20 mente; (ii) agregar a dicha suspensión una solución acuosa
de silicato soluble en una proporción calculada para dar de
1 a 10 % en peso de sílice, calculada como SiO_2 y basada en
dicho TiO_2 pigmentario; (iii) agregar lentamente ácido acuo-
so diluído a dicha suspensión hasta que el pH de la misma es
25 de 6 a 7,7; (iv) agregar a dicha suspensión, mantenida a un

1 pH de 5 a 9, una solución acuosa de un silicato soluble en
una proporción calculada para dar de 0,5 a 15 % en peso de
sílice, calculada como SiO_2 y basada en dicho TiO_2 pigmen-
tario; (v) agregar a dicha suspensión, mantenida a un pH de
5 4 a 9, una solución acuosa de aluminato soluble en una propor-
ción calculada para dar de 0,5 a 11 % en peso de alúmina, cal-
culada como Al_2O_3 y basada en dicho TiO_2 pigmentario; (vi)
ajustar el pH de dicha suspensión entre 7 y 9 y (vii) separar
el pigmento de TiO_2 revestido resultante de dicha suspensión.
10 Para incorporar alúmina al revestimiento interno, el procedi-
miento antes descrito comprende la etapa adicional (iiia) de
agregar a dicha suspensión, después de la etapa (iii) y antes
de la etapa (iv), una solución acuosa de aluminato soluble en
una proporción calculada para dar de 0,5 a 5 % en peso de alú-
15 mina, calculada como Al_2O_3 y basada en dicho TiO_2 pigmentario,
mientras que el pH de la suspensión se mantiene entre 6 y 9.

El orden de las etapas del procedimiento (iv) y (v)
no es especialmente crítico, ya que se obtiene un pigmento ade-
cuadamente revestido cuando se invierte el orden de estas eta-
20 pas o se realizan simultáneamente.

Aunque el curado de la suspensión en las diversas fa-
ses del procedimiento no es esencial para conseguir unas bue-
nas propiedades del pigmento, en las aplicaciones donde el cu-
rado se considera deseable la suspensión puede ser curada, por
25 ejemplo a temperaturas de 40°C como mínimo y preferiblemente

1 de 70°C como mínimo, durante 15 minutos por lo menos y pre-
feriblemente durante 30 minutos por lo menos, después de
una cualquiera o de todas las etapas (i), (iii), (iv) y (v)
del procedimiento.

5 El pigmento a base de dióxido de titanio puede ser
preparado por oxidación a alta temperatura y en fase de vapor
del $TiCl_4$, hidrólisis en fase de vapor de $TiCl_4$ o hidrólisis
de soluciones en ácido sulfúrico coloidalmente sembradas de
10 materias primas titaníferas tales como ilmenita. El hidrolí-
zado del proceso con ácido sulfúrico debe ser lavado y calcin-
ado para desarrollar la característica cristalina y el tama-
ño de partícula necesarios para unas buenas características de
dispersión de la luz de los pigmentos. La temperatura de la
suspensión en tratamiento puede variar entre la ambiente y más
15 de 90°C pero se prefiere que la temperatura sea de 80 a 90°C.
La suspensión debe ser agitada durante toda la precipitación
de la sílice y de la alúmina para garantizar una uniformidad
general de las condiciones de pH dentro de los límites esta-
blecidos.

20 En el procedimiento puede utilizarse cualquier sílice
soluble entre las que se encuentran el silicato sódico o potá-
sico. Los más prácticos son los silicatos de sodio comerciales,
solubles en agua, con unas relaciones ponderales SiO_2/Na_2O
comprendidas aproximadamente entre 1,6 y 3,75 y con un conteni-
25 do en sólidos comprendido entre 32 y 54 % en peso, con o sin di-

1 lución adicional. Para aplicar la sílice amorfa densa al
TiO₂ pigmentario, la suspensión debe ser básica durante la
adición de la porción efectiva del silicato soluble y des-
5 pués debe acidularse lentamente durante un periodo de prefe-
riblemente 45 minutos como mínimo hasta que se llega a un pH
de 6 a 7,7 aproximadamente. Para aplicar una sílice porosa al
pigmento revestido, la suspensión debe ser preferiblemente
ácida durante la adición de la porción efectiva del silicato
soluble. El ácido empleado puede ser cualquier ácido, tal como
10 HCl, H₂SO₄, HNO₃ o H₃PO₄, con una constante de disociación su-
ficientemente alta para precipitar la sílice y empleado en
cantidad suficiente para mantener un medio ácido en la sus-
pensión. También pueden utilizarse compuestos como TiOSO₄ o
15 TiCl₄ que se hidrolizan para formar un ácido. En lugar de agre-
gar primero todo el ácido, pueden agregarse simultáneamente
el silicato soluble y el ácido siempre que la acidez de la sus-
pensión se mantenga preferiblemente a un pH inferior a alrede-
dor de 7,5.

20 La alúmina del revestimiento interno o del revestimien-
to externo debe ser precipitada en un medio con un pH compren-
dido entre 4 y 9 aproximadamente. Para evitar someter el pig-
mento tratado a unas condiciones indebidamente ácidas o alcali-
nas, se prefiere un pH de 6 a 8 aproximadamente. Para los fi-
nes de esta invención, es preferible agregar alrededor del
25 75 % de la alúmina total deseada en forma de aluminato sódi-

1 co al mismo tiempo que se mantiene el pH de la suspensión
entre 6 y 8 aproximadamente. El resto del aluminato sódico
puede ser agregado permitiendo que el pH de la suspensión
suba a 8-9 aproximadamente.

5 Este procedimiento puede ser aplicado a pigmentos
que han sido previamente tratados con óxidos como titanía
pero su presencia no es esencial para los beneficios aquí
obtenidos. Después del tratamiento de acuerdo con este pro-
cedimiento, el pigmento se recupera por métodos conocidos ta-
10 les como neutralización de la suspensión si es necesario, fil-
tración, lavado, secado y frecuentemente una operación de mo-
lienda en seco tal como micronización. Sin embargo, el secado
no es necesario ya que puede utilizarse una suspensión espe-
sa del producto directamente en la preparación de pinturas
15 en emulsión donde la fase líquida está constituida por agua.
El procedimiento proporciona un método de obtención de un
buen poder cubriente y una buena duración en los pigmentos de
dióxido de titanio para aplicaciones en interiores y exte-
riores.

20 En los ejemplos que siguen, los resultados del ensa-
yo se obtienen por los procedimientos descritos a continua-
ción.

25 La solubilidad en ácido de los pigmentos de TiO_2 re-
vestidos de esta invención se mide por digestión de una can-
tidad predeterminada de pigmento revestido en ácido sulfúrico

1 y comparación espectrofotométrica con una muestra patrón de
TiO₂ tratada de forma similar. La curva espectrofotométrica
patrón se prepara como sigue: se prepara una solución patrón
5 disolviendo 15 g de sulfato amónico y 1,0118 g de TiO₂ que
contiene 98,83 % en peso de TiO₂, en 20 ml de ácido sulfúri-
co de 66°Bé y diluyendo hasta 800 ml con agua. Después se
agregan a esta solución 80 ml de la solución de ácido sulfú-
rico. Después de dejar que la solución resultante se enfríe a
la temperatura ambiente, se diluye hasta 1 litro con agua. La
10 solución contiene 0,001 g de TiO₂ por mililitro y debe dejar-
se en reposo durante una semana antes de utilizarla.

Unas muestras de 2, 4, 6 y 8 ml de la solución patrón
así preparada se mezclan cada una de ellas con 10 ml de peróxi-
do de hidrógeno al 30 % y se diluyen hasta 100 ml con ácido sul-
15 fúrico al 10 %. Después de permanecer en reposo durante una ho-
ra, se lee la absorbancia de estas soluciones empleando un es-
pectrofotómetro Beckman modelo DK, DU o B frente a una solución
de referencia, preparada por dilución de 10 ml de peróxido de
hidrógeno al 30 % hasta 100 ml con ácido sulfúrico al 10 %, a
20 400 mμ utilizando células de 10 mm. Se prepara un gráfico de
la concentración de peróxido de titanio en mg/l frente a la den-
sidad óptica para estas muestras.

Para determinar la solubilidad en ácidos de los pigmen-
tos de TiO₂ revestidos, se añaden 0,2000 g de pigmento de TiO₂
25 revestido con agitación a 10 ml de ácido sulfúrico de 66°Bé

1 a 175°C. El pigmento se digiere a 175°C durante una hora.
Después de la digestión, la muestra se enfría vertiéndola
sobre hielo machacado preparado a partir de agua destilada.
La muestra se diluye hasta 100 ml con agua y se filtra. Se
5 mezclan 10 ml del filtrado con 2 ml de peróxido de hidrógeno
al 30 % y se diluye hasta 25 ml con ácido sulfúrico al 10%.
Al cabo de una hora, se lee la absorbancia de la muestra fren-
te a una solución de referencia, preparada diluyendo 2 ml de
peróxido de hidrógeno al 30 % hasta 25 ml con ácido sulfúrico
10 al 10 %.

La concentración de TiO_2 soluble se determina a par-
tir de la curva espectrofotométrica patrón antes preparada
y la densidad óptica medida y el porcentaje de TiO_2 soluble,
es decir, la solubilidad en ácido, se calcula dividiendo la
15 concentración de TiO_2 soluble por 8.

El ensayo del poder colorante compara la reflectancia
verde de las pinturas que contienen la misma proporción de
pigmento TiO_2 con el gel de tinción. Aunque puede utilizarse cual-
quier color de tinte para este ensayo, se prefieren los tintes
20 verdes o azules debido a que el ojo es más sensible a los cam-
bios de intensidad con estos colores. El gel de tinción se
prepara mezclando los siguientes ingredientes:

25

1		<u>Partes en peso</u>
	Agua destilada	77,6
	Pigmento orgánico comercial vendido por la Du Pont Company bajo el nom- bre comercial de Monastral ^R , verde B	20,0
5	Hidroxietilcelulosa	2,4

Se mezclan 10 g del gel de tinción antes descrito con 100 g de pintura. La pintura es una pintura convencional en emulsión a base de agua, para interiores, que contiene 2,5 libras/galón (0,36 kg/l) de pigmento de TiO_2 , alrededor de 1,4 libras/galón (0,19 kg/l) de pigmento de extensión y alrededor de 2,3 libras/galón (0,20 kg/l) de emulsión de acetato de vinilo-etileno. La concentración en volumen de pigmento en esta pintura es alrededor del 50 %. El pigmento TiO_2 utilizado en la pintura patrón es un pigmento TiO_2 comercial producido por oxidación en fase de vapor de $TiCl_4$ y tratado con Al_2O_3 y SiO_2 de acuerdo con el procedimiento de la patente estadounidense 3.591.398 de Angerman. Este pigmento TiO_2 , denominado Control ID en la Tabla I, está constituido esencialmente por 87,6 % en peso de TiO_2 , 6,2 % en peso de Al_2O_3 y 6,2 % en peso de SiO_2 , calculado sobre el peso del pigmento tratado.

Se extiende una película de pintura preparada sobre un papel lacado blanco utilizando una cuchilla con una luz de 0,008 pulgadas (0,020 cm). La película se seca durante 2 horas como mínimo. Se mide la reflectancia de la película seca

1 empleando un filtro verde en un reflectómetro Neotec Du-Color
Modelo 220. A partir del valor de esta reflectancia se halla
2 R_{∞} , que es el valor de la relación entre el coeficiente de
absorción, K, y el coeficiente de dispersión, S, empleando
5 la tabla de Kubelka-Munk (D.B. Judd y G. Wyszecski, "Color
in Business, Science, and Industry", John Wiley, Dr. Sans,
1963, apéndice D). Los valores que caen fuera de los límites
mostrados en la tabla pueden ser calculados mediante la si-
guiente ecuación:

10
$$K/S = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}}$$

Expresando el poder colorante sobre una base rela-
tiva, se atribuye un valor de 100 al poder colorante del
patrón. El valor relativo para la muestra se calcula como
sigue:

15
$$\text{Poder colorante relativo} = \frac{(K/S) \text{ patrón}}{(K/S) \text{ muestra}} \times 100$$

El poder cubriente en interiores se determina utili-
zando una pintura convencional en emulsión, de base acuosa,
20 para interiores, que contiene 3 libras/galón (0,36 kg/l) de
pigmento TiO_2 , alrededor de 1,6 libras/galón (0,19 kg/l) de
extendedores de silicato y alrededor de 1,7 libras/galón
(0,20 kg/l) de un ligante resinoso vinilacrílico en emulsión
acuosa. La concentración en volumen del pigmento TiO_2 de es-
25 ta pintura es alrededor del 49 %, el 51 % en volumen restan-

1 te de sólidos está constituido esencialmente por extendedo-
res de silicato y ligantes. El pigmento TiO_2 utilizado en
la pintura patrón para interiores es el pigmento TiO_2 co-
5 mercial empleado para el ensayo del poder colorante antes
descrito.

El poder cubriente en exteriores se determina utili-
zando una pintura convencional para exteriores y un pigmento
 TiO_2 comercial producido por oxidación en fase de vapor de
 $TiCl_4$ y tratado con sílice amorfa densa y alúmina de acuerdo
10 con el procedimiento de la patente estadounidense 3.437.502
de Werner. Este pigmento TiO_2 patrón para exteriores, denomina-
do "Control OD" en la Tabla I, está constituido esencialmente
por 92,6 % en peso de TiO_2 , 5,5 % en peso de sílice amcrfa
densa, calculada como SiO_2 , y 1,9 % en peso de alúmina, cal-
15 culada como Al_2O_3 .

La pintura para exteriores convencional utilizada es
una emulsión acuosa que contiene alrededor de 2,5 libras/ga-
lón (0,30 kg/l) de pigmento TiO_2 , alrededor de 2,0 libras/ga-
lón (0,24 kg/l) de extendedor de silicato magnésico (talco)
20 y alrededor de 4,6 libras/galón (0,55 kg/l) de una emulsión
acrílica (50 % en peso de sólidos). La concentración en volu-
men de pigmento TiO_2 de esta pintura es alrededor de 18,5 %
y la concentración total en volumen de pigmento es alrededor
de 40 %.

25 Se deposita una película de pintura preparada sobre

1 una tarjeta Morest Chart Form 09, que es un gráfico de pa-
pel brillante con zonas blancas y negras, utilizando una
cuchilla extendedora con una luz de 0,0025 pulgadas (0,0064
5 cm), a 50 % de humedad relativa y 72°F (22°C). Cuando se ha
secado la película, se miden las reflectancias sobre los fon-
dos blanco y negro empleando un reflectómetro Neotec-Du-Color
Modelo 220 y un filtro verde. Se toma una lectura sobre cada
una de las dos secciones "blanca" y "negra" de cada una de
las cuatro tarjetas.

10 Se determina el poder de dispersión (SX), empleando
las reflectancias antes medidas, a partir del gráfico de opa-
cidad Kubelka-Munk apropiado (D.B. Judd, "Optical Specifica-
tion of Light Scattering Materials", Journal of Research of
the National Bureau of Standards, vol. 19. 1937. pág. 287).

15 El poder cubriente relativo (P.C.) de las muestras
se calcula así:

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

20 El dióxido de titanio utilizado en todos los ejemplos
siguientes se obtiene por oxidación en fase de vapor de te-
tracloruro de titanio. Las composiciones en porcentaje de
alúmina y sílice, citadas en lo que sigue y en cualquier
otra parte de la memoria, se dan en peso calculado sobre el
peso del pigmento TiO_2 y se calculan como SiO_2 y Al_2O_3 , res-
25 pectivamente, salvo indicación en contrario.

- 1 La determinación del índice de desintegración/palidecimiento se realiza de acuerdo con el procedimiento descrito por W.H. Daiger y W.H. Madson en el vol. 39, Julio 1967, de la revista Journal of Paint Technology, págs. 399-410.
- 5 Específicamente, los ensayos utilizados para obtener los datos en esta memoria se realizan sobre pinturas de la siguiente formulación:

	<u>Gramos</u>
Pigmento TiO ₂	48,0
10 Pigmento orgánico azul (pigmento orgánico comercial vendido por Du Pont Company bajo el nombre de "Rampo" Blue BP-366-D)	6,0
Resina alquídica (resina comercial vendida por Celanese Coatings Company bajo el nombre de "Syntex" 3533, 50 % N.V.)	120,0
15 Disolvente orgánico, intervalo de ebullición 160-193°C (disolvente comercial vendido por Humble Oil and Refining Co. bajo el nombre de "Varsol" #1)	36,0
Xileno	36,0
Naftenato de plomo al 24 % secativo	0,75
Naftenato de cobalto al 6 % secativo	0,40
20 Naftenato de manganeso al 6 % secativo	0,20

- Estos ingredientes se muelen en una vasija de vidrio giratoria que contiene 400 g de bolas de vidrio de 0,5 pulgadas (1,27 cm), durante unas 42 horas y la pintura resultante se pulveriza, sin reducción, sobre paneles de aluminio para
- 25 los ensayos de exposición. En cada juego para exposición se

1 colocan los paneles de control preparados utilizando el pig-
 mento patrón para exteriores antes descrito.

 La degradación por exposición a la intemperie hace
 que el azul se vuelva blanco debido a la desintegración. El
5 grado de degradación se mide registrando la reflectancia
 roja a diversos intervalos. La reflectancia roja aumenta a
 medida que progresa la desintegración. Para determinar los
 índices registrados, los paneles se exponen a la intemperie
 hasta que el instrumento da una lectura fijada, arbitraria-
10 mente establecida para indicar un grado de desintegración
 bien definido. El índice de desintegración/palidecimiento es
 la relación entre las unidades de tiempo requeridas para que
 la muestra de ensayo alcance esta reflectancia y las unidades
 de tiempo requeridas por el control y multiplicado por 100.
15 El instrumento utilizado es un espectrofotómetro adaptado pa-
 ra leer la intensidad luminosa reflejada por la superficie
 del panel a través de un filtro rojo con una transmisión má-
 xima de alrededor de 5760 Å.

EJEMPLOS 1-18 y CONTROLES

20 Se suspenden 3000 g de TiO_2 pigmentario en agua
 suficiente para dar 300 g de TiO_2 por litro. La suspensión
 se calienta a 90°C y el pH se ajusta a 9,5 con una solución
 acuosa al 50 % en peso de hidróxido sódico. A esta temperatu-
 ra, se añade gradualmente y agitando una solución de silica-
25 to sódico (la relación ponderal de SiO_2/Na_2O es 3,25/1) a

1 una concentración de 400 g de SiO_2 por litro, en cantidad
suficiente para proporcionar el porcentaje de SiO_2 densa indi-
cado en la Tabla I. Manteniendo la temperatura a unos 90°C ,
se añade a la suspensión una solución acuosa al 10 % en peso
5 de H_2SO_4 , durante un periodo de una hora aproximadamente,
hasta que el pH de la suspensión desciende hasta 7,3-7,6. Des-
pués se agrega a la suspensión una solución adicional de sili-
cato sódico (antes descrita) en cantidad suficiente para pro-
porcionar el porcentaje de SiO_2 porosa indicado en la Tabla I.
10 Durante la adición de la solución de silicato sódico, el pH de
la suspensión se mantiene entre 5 y 7 mediante adición simul-
tánea de H_2SO_4 al 96 %. Después de la adición, la suspensión
se deja en reposo durante 30 minutos. Después se añaden simul-
táneamente ácido sulfúrico al 96 % y solución de aluminato
15 sódico conteniendo 383 g/l de Al_2O_3 , a velocidades que mantie-
nen el pH de la suspensión entre 6 y 8. La solución de alumi-
nato sódico se agrega en cantidad suficiente para dar el por-
centaje de Al_2O_3 indicado en la Tabla I. El pH de la suspen-
sión se ajusta después a 7,5-8,0. El pigmento se recupera
20 por filtración, lavado, secado a unos 120°C y micronización.
Las propiedades de los pigmentos así preparados y de los
Controles se encuentran en la Tabla I.

25

TABLA I

Ej.	Composición de revestimiento, %		Solubilidad en ácido	Poder cubriente		Poder colorante
	SiO ₂ densa	SiO ₂ porosa		Interior	Exterior	
1	6	10	1,2	99	107	108
2	1	10	16,5	112	110	111
3	6	5	2,7	105	108	108
4	6	5	2,4	93	93	95
5	1	5	18,5	107	105	104
6	1	5	20,2	94	103	86
7	3,5	10	2,2	105	104	117
8	3,5	10	2,7	97	110	99
9	3,5	5	3,3	103	112	117
10	3,5	5	2,3	107	108	115
11	3,5	5	1,7	106	104	109
12	1	14	2,5	-	-	109
13	3	12	2,3	-	-	101
14	5	10	1,5	-	-	102
15	7	8	2,2	-	-	97
16	3,5	0,5	4,5	74	91	67
17	6,0	0,5	2,3	88	89	75
18	3,5	0,5	3,5	103	102	78
Control ID 6	0	7	-	69	100	72
Control ID 8				100	112	100

1

5

10

15

20

25

TABLA I

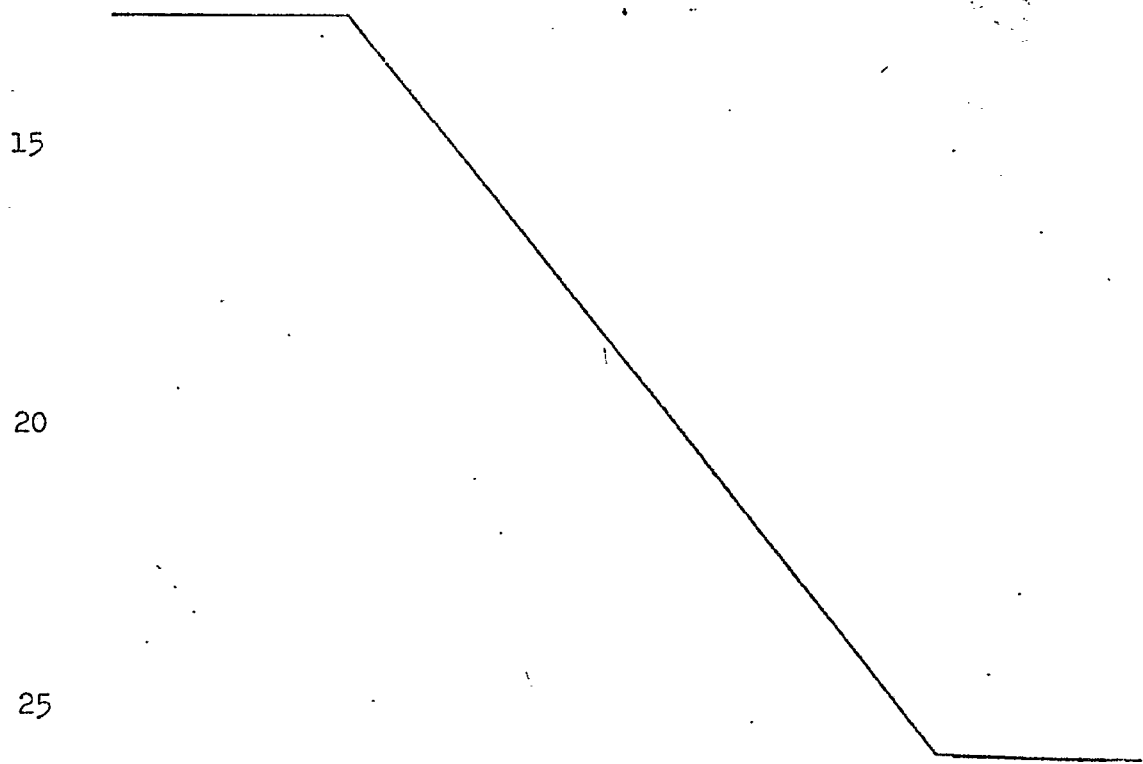
1
5
10
15
20
25

Ej.	Composición de revestimiento, %			Solubilidad en ácido
	SiO ₂ dens.a	SiO ₂ po- rosa	Al ₂ O ₃	
1	6	10	5,25	1,2
2	1	10	5,25	16,5
3	6	5	10,00	2,7
4	6	5	0,50	2,4
5	1	5	10,00	18,5
6	1	5	0,50	20,2
7	3,5	10	10,00	2,2
8	3,5	10	0,50	2,7
9	3,5	5	5,25	3,3
10	3,5	5	5,25	2,3
11	3,5	5	5,25	1,7
12	1	14	6,50	2,5
13	3	12	6,50	2,3
14	5	10	6,50	1,5
15	7	8	6,50	2,2
16	3,5	0,5	0,50	4,5
17	6,0	0,5	5,25	2,3
18	3,5	0,5	10,00	3,5
Control ID 6		0	2,00	-
Control ID 0		7	6,00	-

TABLA I

<u>amiento, %</u> <u>2,03</u>	<u>Solubilidad</u> <u>en ácido</u>	<u>Poder cubriente</u>		<u>Poder co-</u> <u>lorante</u>
		<u>Interior</u>	<u>Exterior</u>	
5,25	1,2	99	107	108
5,25	16,5	112	110	111
10,00	2,7	105	108	108
0,50	2,4	93	93	95
10,00	18,5	107	105	104
0,50	20,2	94	103	86
10,00	2,2	105	104	117
0,50	2,7	97	110	99
5,25	3,3	103	112	117
5,25	2,3	107	108	115
5,25	1,7	106	104	109
6,50	2,5	-	-	109
6,50	2,3	-	-	101
6,50	1,5	-	-	102
6,50	2,2	-	-	97
0,50	4,5	74	91	67
5,25	2,3	88	89	75
10,00	3,5	103	102	78
2,00	-	69	100	72
6,00	-	100	112	100

1 trada en la quinta columna de la Tabla II, se añaden simultáneamente ácido sulfúrico al 50 % y la solución de aluminato sódico antes descrita, a velocidades que mantienen el pH de la suspensión entre 8 y 9. Después la suspensión se cura
5 durante 30 minutos a unos 90°C. El pH de la suspensión se ajusta después a 7 aproximadamente. El pigmento se recupera en la forma descrita en el Ejemplo 1. Todos los pigmentos presentan buen poder cubriente con respecto a los patrones de interior y de exterior. La solubilidad en ácido y el índice
10 de desintegración/palidecimiento de los pigmentos así preparados se encuentran en la Tabla II.



1

TABLA II

Ej.	Composición de revestimiento, %			Solubilidad en ácido	Índice de desintegración/palidecimiento (Exposición: 25 meses)	
	SiO ₂ densa	Al ₂ O ₃	SiO ₂ porosa Al ₂ O ₃			
19	4	0	2,0	4,0	1,0	36
20	4	0,0	5,0	1,0	1,9	34
21	4	3,0	2,0	1,0	1,7	36
22	4	1,5	3,5	1,0	1,8	33
23	4	1,5	2,0	2,5	1,8	34
24	4	0	3,5	2,5	1,8	35
25	4	1,0	3,0	2,0	1,8	36
26	4	1,0	4,0	1,0	1,9	34

5

10

15

20

25

1

TABLA II

Composición de revestimiento, %					
Ej.	SiO ₂ densa	Al ₂ O ₃	SiO ₂ porosa	Al ₂ O ₃	Solubilida
5	4	0	2,0	4,0	1
	4	0,0	5,0	1,0	1
	4	3,0	2,0	1,0	1
	4	1,5	3,5	1,0	1
	4	1,5	2,0	2,5	1
10	4	0	3,5	2,5	1
	4	1,0	3,0	2,0	1
	4	1,0	4,0	1,0	1

15

20

25

TABLA II

<u>Porcentaje de Al₂O₃ en la muestra, %</u>		<u>Solubilidad en ácido</u>	<u>Indice de desintegración/palidecimiento (Exposición: 25 meses)</u>
<u>SiO₂</u>	<u>Al₂O₃</u>		
2,0	4,0	1,0	36
5,0	1,0	1,9	34
2,0	1,0	1,7	36
3,5	1,0	1,8	33
2,0	2,5	1,8	34
3,5	2,5	1,8	35
3,0	2,0	1,8	36
4,0	1,0	1,9	34

1 En resumen la patente de invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de un pig-
mento de TiO_2 revestido, constituido esencialmente por un nú-
cleo de TiO_2 pigmentario, un revestimiento interno denso de 1%
a 10% en peso de sílice amorfa densa, calculada como SiO_2 y ba-
sada sobre dicho TiO_2 pigmentario y de 0 a 5% en peso de alúmi-
na, calculada como Al_2O_3 y basada sobre dicho TiO_2 pigmentario
10 y un revestimiento externo poroso de sílice porosa y alúmina,
estando presente la sílice porosa en una proporción de 0,5 a
15% en peso, calculada como SiO_2 y basada sobre el TiO_2 pigmen-
tario y estando presente la alúmina en una proporción de 0,5 a
11% en peso, calculada como Al_2O_3 y basada sobre dicho TiO_2 -
15 pigmentario, cuyo procedimiento consiste en:

(i) ajustar al pH de una suspensión acuosa de TiO_2
pigmentario que, opcionalmente, se puede haber calentado previa-
mente a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C, a un va-
lor comprendido entre 9 y 10 aproximadamente.

20 (ii) agregar a dicha suspensión una solución acuosa
de silicato soluble, en una cantidad calculada para proporcio-
nar de 1 a 10% en peso de sílice, calculada como SiO_2 y basada
sobre dicho TiO_2 pigmentario.

25 (iii) añadir lentamente un ácido acuoso diluido a
dicha suspensión hasta que el pH de la misma es de 6 a 7,7.

1 (iiia) opcionalmente agregar a dicha suspensión,
mantenida a un pH de 6 a 9, una solución acuosa de aluminato
soluble en una cantidad calculada para proporcionar de 0,5 a
5% en peso de alúmina, calculada como Al_2O_3 y basada sobre
5 dicho TiO_2 pigmentario.

(iv) agregar a dicha suspensión, mantenida a un
pH de 5 a 9, una solución acuosa de un silicato soluble en -
una cantidad calculada para proporcionar de 0,5 a 15% en peso
de sílice, calculada como SiO_2 y basada sobre dicho TiO_2 pig-
10 mentario.

(v) agregar a dicha suspensión, mantenida a un
pH de 4 a 9, una solución acuosa de un aluminato soluble en -
una cantidad calculada para proporcionar de 0,5 a 11% en peso
de alúmina, calculada como Al_2O_3 y basada sobre dicho TiO_2 pig-
15 mentario.

(vi) ajustar el pH de dicha suspensión entre 7
y 9.

(vii) separar de dicha suspensión el pigmento de
 TiO_2 revestido resultante, opcionalmente, después de la etapa
20 (iii) y/o antes de la etapa (v) curar la citada suspensión du-
rante 30 minutos como mínimo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, -
donde, después de la etapa (iii) y antes de la etapa (iv), se
realiza la operación (iiia) de agregar a dicha suspensión, man-
25 tenida a un pH de 6 a 9, una solución acuosa de aluminato solu

1 ble en una cantidad calculada para proporcionar de 0,5 a 5 %
en peso de alúmina, calculada como Al_2O_3 y basada sobre dicho
 TiO_2 pigmentario.

5 3. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde el ácido acuoso diluido de la etapa (iii) tiene una nor
malidad inferior a 4 aproximadamente.

10 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, don
de dicha suspensión acuosa de TiO_2 pigmentario se calienta a
una temperatura comprendida entre 80°C y 90°C antes de la eta
pa (i).

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, don
de la citada suspensión acuosa de TiO_2 pigmentario se mantiene
a una temperatura de 80 a 90°C durante las etapas (i), (ii) y
(iii).

15 6. Un procedimiento según la reivindicación 5, don
de dicha suspensión es curada durante 30 minutos como mínimo -
antes de la etapa (v).

20 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, don
de después de la etapa (iii), la suspensión es curada durante
30 minutos como mínimo a unos 90°C mientras se mantiene el pH
de la misma entre 6 y 7,7.

25 8. Un procedimiento según la reivindicación 5, don
de en la etapa (iii), el pH de dicha suspensión es de 7,3 a
7,6; en la etapa (iv), el pH de dicha suspensión se mantiene en
tre 5 y 7; en la etapa (v), el pH de dicha suspensión se mantie

1 ne entre 6 y 8 y en la etapa (vi), el pH de dicha suspensión se ajusta entre 7,5 y 8,0.

5 9. Un procedimiento según la reivindicación 5, donde en la etapa (iii), el pH de dicha suspensión es de 7,3 a 7,6 en la etapa (iv), el pH de dicha suspensión se mantiene entre 8 y 9; en la etapa (v), el pH de dicha suspensión se mantiene entre 8 y 9 y en la etapa (vi), el pH de dicha suspensión se ajusta a 7 aproximadamente.

10 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PIGMENTO DE TiO_2 REVESTIDO.

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

Madrid, 21 Mayo de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.D.



20

25