



PATENTE DE INVENCION

P.- 63.264

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	449.626		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			07. JUL. 1976		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		30034/75	17-7-75		Gran Bretaña

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA TRATAR PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO

71	SOLICITANTE (S)
	TIOXIDE GROUP LIMITED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	10 Stratton Street, Londres, W1A 4XP, Inglaterra

72	INVENTOR (ES)
	PETER BARRY HOWARD

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

La presente invención se refiere a un procedimiento para tratar un pigmento, y particularmente al tratamiento de pigmento de dióxido de titanio.

5 Según la presente invención, un procedimiento para el tratamiento de pigmento de dióxido de titanio comprende formar una dispersión acuosa de dióxido de titanio para pigmento, que contiene un primer compuesto de silicio soluble en agua, en cantidad de 1 a 2% expresado como SiO_2 , añadir a la dis-
persión un primer compuesto ácido de aluminio soluble en
10 agua, en cantidad de 1,5 a 2,5% en peso expresado como Al_2O_3 , un compuesto ácido de zirconio soluble en agua, en cantidad de 0,5 a 1,5% en peso expresado como ZrO_2 , y un compuesto ácido de titanio soluble en agua, en cantidad de 1,0 a 2,0% en peso expresado como TiO_2 , cambiar el pH de la
15 dispersión a un valor comprendido entre 7,5 y 8,5, y añadir luego a la dispersión un segundo compuesto de silicio soluble en agua, en cantidad de 1 a 2% en peso expresado como SiO_2 , un segundo compuesto ácido de aluminio soluble en agua, en cantidad de 1 a 2% en peso expresado como Al_2O_3 , y
20 un compuesto alcalino de aluminio soluble en agua, en cantidad de 0 a 1,5% en peso, expresado como Al_2O_3 , estando basados todos los tantos por ciento en peso en el peso de TiO_2 en el pigmento, y recuperar el pigmento así tratado.

25 La presente invención proporciona un procedimiento para tratar pigmento de dióxido de titanio de tal manera que quede asociado con el pigmento un cierto número de óxidos de metal hidratados, de manera que el pigmento, cuando se incor-
pora en una pintura, tiene una actividad fotoquímica reducida. El pigmento de dióxido de titanio que se trata por el
30 procedimiento de la presente invención es preferiblemente un

pigmento de "sulfato", es decir, un pigmento de dióxido de titanio calcinado que se prepara por un procedimiento del "sulfato" bien conocido, que implica la digestión de una mena titanífera con ácido sulfúrico concentrado, para producir una torta de digestión que luego se disuelve en agua o ácido diluido. La solución de sulfato de titanilo así obtenido, tras un tratamiento de purificación adecuado, se hidroliza en presencia de núcleos de siembra, para precipitar una forma hidratada de dióxido de titanio que subsiguientemente se calcina a una temperatura elevada para desarrollar las propiedades de pigmento del dióxido de titanio.

Preferiblemente, el pigmento de dióxido de titanio que se trata por el procedimiento de la presente invención es dióxido de titanio rutilo, es decir, el pigmento contiene el menos 95% de su contenido de TiO_2 en forma de rutilo, a diferencia de la forma de anatasa.

Preferiblemente, el pigmento de dióxido de titanio a tratar por el procedimiento de la presente invención contiene de 0,1 a 0,5% en peso de Al_2O_3 , basado en el peso de TiO_2 . Esta alúmina se forma durante el procedimiento de calcinación, como resultado de la adición al pigmento, antes de la calcinación, de un compuesto de aluminio tal como sulfato de aluminio.

Usualmente, antes del tratamiento por el procedimiento de la presente invención, la descarga del calcinador de dióxido de titanio para pigmento se muele en un procedimiento de molienda en seco, tal como mediante un molino anular o de rodillos, o un molino de martillos. Luego se da al pigmento así obtenido la forma de una dispersión acuosa, por uso de un compuesto de silicio soluble en agua como disper-

sante. Preferiblemente, el pigmento de dióxido de titanio se mezcla con agua en presencia de un silicato soluble en agua, tal como un silicato de metal alcalino, preferiblemente silicato sódico, y luego se muele en húmedo, preferi-
5 blemente mediante un molino de arena. La cantidad del com-
puesto de silicio soluble en agua añadido como dispersante es de 0,5 a 1,5% en peso, expresado como SiO_2 en base al peso de TiO_2 . Usualmente, durante la molienda en húmedo de la dispersión acuosa de dióxido de titanio para pigmen-
10 to no se suministra calor. Usualmente la concentración del pigmento de dióxido de titanio en la dispersión, al final de la molienda en húmedo, será de 600 a 1000 gramos por li-
tro, aunque esto dependerá de las condiciones de procedi-
miento concretas empleadas en una fábrica concreta. Des-
15 pués de la molienda en húmedo es deseable reducir la concen-
tración del pigmento de dióxido de titanio en la suspensión a un valor de 150 a 250 gramos por litro. Además, la tem-
peratura del dispersante, antes de efectuar las etapas de
tratamiento subsiguientes, se eleva usualmente a un valor
20 de 40 a 65°C, de preferencia aproximadamente 45°C.

A la dispersión acuosa de dióxido de titanio para pig-
mento que contiene el compuesto de silicio soluble en agua se añade luego un primer compuesto ácido de aluminio, en
cantidad de 1,5 a 2,5% en peso expresado como Al_2O_3 , basado
25 en el peso de TiO_2 del pigmento. Preferiblemente, la can-
tidad del compuesto de aluminio soluble en agua es de 1,8 a
2,2% en peso, y el compuesto de aluminio soluble en agua se
añade en forma de una solución acuosa. Cualquier compuesto
ácido de aluminio soluble en agua que sea hidrolizable para
30 formar un óxido hidratado de aluminio se puede emplear en

el procedimiento de la presente invención, y son ejemplos típicos el cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y sulfato de aluminio. El sulfato de aluminio es una fuente preferida de aluminio.

5 También se añade un compuesto ácido de titanio soluble en agua a la dispersión acuosa que contiene el compuesto de sílice soluble en agua, y la cantidad del compuesto de titanio es de 1,0 a 2,0% en peso, expresado como TiO_2 en base al peso de TiO_2 del pigmento. Preferiblemente, la
10 cantidad de compuesto de titanio es de 1,2 a 1,6% en peso, expresado como TiO_2 . Usualmente, el compuesto de titanio soluble en agua se añade en forma de una solución acuosa, y son compuestos ácidos de titanio adecuados aquellos que son hidrolizables para formar un óxido hidratado de titanio,
15 de los cuales son ejemplos el tetracloruro de titanio y sulfato de titanilo.

También se añade un compuesto ácido de zirconio soluble en agua a la dispersión acuosa que contiene el compuesto de silicio soluble en agua, en cantidad de 0,5 a 1,5% en peso, expresado como ZrO_2 . Preferiblemente, la cantidad
20 del compuesto de zirconio es de 0,8 a 1,2% en peso, expresado como ZrO_2 . También se prefiere añadir el compuesto de zirconio soluble en agua en forma de una solución acuosa. El compuesto de zirconio soluble en agua que es adecuado
25 es uno que sea hidrolizable para formar un óxido hidratado de zirconio, y son ejemplos típicos el nitrato de zirconio y sulfato de zirconio.

Preferiblemente, los compuestos de aluminio, zirconio y titanio solubles en agua se añaden en forma de una solución mixta del sulfato de los metales. Tal solución contiene
30

ne sulfato de aluminio, sulfato de titanilo y sulfato de zirconio en ácido sulfúrico, y tendrá un pH de entre 0,7 y 1,2. La solución mixta, cuando se usa, se añade a la dispersión durante un periodo de, por ejemplo, 15 a 45 minutos, y después de la adición se agita la dispersión durante otro periodo de 5 a 15 minutos, para producir homogeneidad.

Luego se cambia el pH de la dispersión acuosa a un valor dentro del intervalo de 7,5 a 8,5, por adición de un álcali tal como un hidróxido de metal alcalino acuoso, por ejemplo hidróxido sódico, y la dispersión acuosa se mezcla durante otro periodo de 2 a 10 minutos.

A la dispersión acuosa de dióxido de titanio, tras el ajuste del pH a un valor comprendido entre 7,5 y 8,5, se añade luego un segundo compuesto de silicio soluble en agua, en cantidad de 1 a 2% en peso, expresado como SiO_2 en base al peso de TiO_2 del pigmento. Preferiblemente, la cantidad de compuesto de silicio soluble en agua es de 1,4 a 1,6% en peso, expresado como SiO_2 . El compuesto de silicio soluble en agua será usualmente un compuesto similar al anteriormente añadido a la dispersión acuosa, y preferiblemente es un silicato de metal alcalino tal como silicato sódico. Típicamente, el compuesto de silicio soluble en agua se añade a la dispersión acuosa durante un periodo de 10 a 20 minutos, y una vez completada la adición se mezcla la dispersión acuosa durante un periodo de 5 a 15 minutos.

Luego se añade a la dispersión acuosa un segundo compuesto ácido de aluminio soluble en agua, en cantidad de 1,0 a 2,0% en peso, expresado como Al_2O_3 en base al peso de TiO_2 del pigmento, y preferiblemente de 1,2 a 1,7% en peso como Al_2O_3 . Se puede emplear cualquier compuesto ácido de

aluminio soluble en agua que sea hidrolizable para producir un óxido hidratado de aluminio, y son sales de aluminio típicas que son útiles el sulfato de aluminio y nitrato de aluminio, aunque se prefiere añadir sulfato de aluminio. La sal de aluminio se añade preferiblemente en forma de una solución durante un periodo de 5 a 20 minutos, usualmente entre 12 y 16 minutos, y se mezcla durante otros 5 a 15 minutos tras haber completado la adición.

Luego se añade a la dispersión acuosa de dióxido de titanio un compuesto de aluminio soluble en agua, de reacción alcalina, en cantidad de 0 a 1,5 por ciento en peso, expresado como Al_2O_3 en base al peso de TiO_2 del pigmento. Preferiblemente, la cantidad de compuesto alcalino de aluminio soluble en agua es de 0,7 a 1,2% en peso, expresado como Al_2O_3 , y preferiblemente se añade el compuesto en forma de una solución acuosa. Son compuestos alcalinos de alumina solubles en agua típicos los aluminatos de metal alcalino, tal como aluminato sódico, y si se desea la solución puede contener también un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido sódico. Típicamente, el compuesto de aluminio soluble en agua se añade durante un periodo de 10 a 20 minutos, y una vez completada la adición la dispersión acuosa se mezcla durante otro periodo de 20 a 60 minutos, para conseguir homogeneidad. Una vez completada la adición de los reactivos, la dispersión acuosa se filtra y el pigmento de dióxido de titanio tratado se recupera, se lava y se seca. Si se desea, el pigmento de dióxido de titanio tratado seco se puede moler en un molino de energía por fluido, opcionalmente en presencia de un agente de tratamiento orgánico tal como una amina, una alcanolamina o un poliol.

Los pigmentos obtenidos por el procedimiento de la presente invención son particularmente útiles para la manufactura de pinturas, particularmente pinturas oleorresinosas, y cuando se usan así tienen una actividad fotoquímica reducida, es decir, pulverización reducida, retención del brillo mejorada, y pérdida de peso reducida de la película de pintura.

Se cree que durante el procedimiento de la presente invención queda asociado con las partículas pigmentadoras de dióxido de titanio un óxido hidratado de silicio y óxido hidratado de aluminio y de circonio. Se cree que las partículas de dióxido de titanio para pigmento quedan revestidas de esos óxidos hidratados, pero puede ser que también precipite en asociación con el pigmento uno o más silicatos metálicos.

La presente invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Una muestra de 2156 g de pigmento a base de TiO_2 rutilo "de sulfato" molido en seco, con adición de alúmina (0,13%), se suspendió en 2355 ml de agua destilada. Se añadieron a la suspensión 225 ml de solución de silicato sódico (10,0% de SiO_2 y 3,18% de Na_2O) y 5140 ml de arena de Ottawa. La suspensión se molió con arena durante 60 minutos en un recipiente de 203 mm de diámetro con discos de 102 x 125 mm de diámetro (separación 38 mm), a 1890 rpm. La arena se separó del pigmento pasando la suspensión sucesivamente a través de un tamiz de 149 micras de abertura, y luego de 44 micras.

La suspensión exenta de arena, que contenía 800 g de TiO_2 , se diluyó a 200 g l^{-1} con agua destilada, se agitó para asegurar una mezcla eficaz durante las subsiguientes adiciones de reactivos, y se calentó a 45°C . El pH en esta etapa era 10,4. Se añadieron 216 ml de solución ácida mixta de sulfato de aluminio, ortosulfato de circonio y sulfato de titanilo (7,4% Al_2O_3 , 3,7% ZrO_2 y 5,5% TiO_2), a velocidad de 10,8 ml por minuto. La suspensión se mezcló durante 10 minutos, y el pH al final de esta etapa era 1,3.

El pH de la suspensión se cambió en 10 minutos a pH 8,0, con hidróxido sódico 2,75M, y se mezcló durante 5 minutos. Se añadieron 120 ml de solución de silicato sódico (10,0% SiO_2 y 3,18% Na_2O) a velocidad de 8 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. El pH al final de esta etapa era 8,8. Se añadieron 129 ml de solución de sulfato de aluminio (9,3% Al_2O_3) a velocidad de 8,6 ml por minuto, y la suspensión se mezcló durante 10 minutos. El pH al final de esta etapa era 3,6. Se añadieron 114 ml de aluminio sódico cáustico (8,2% Al_2O_3 y 19,4% Na_2O), a velocidad de 7,6 ml por minuto, y la suspensión se mezcló durante otros 40 minutos. El pH al final de esta etapa era 8,0.

El pigmento de dióxido de titanio tratado se separó de la suspensión por filtración, se lavó dos veces con agua destilada, se volvió a suspender en agua destilada, se volvió a filtrar y lavar dos veces, y luego se secó durante 16 horas a 105°C . El pigmento seco se molió con energía hidráulica, en un micronizador de laboratorio, con aire, de 152 mm.

El pigmento así obtenido se incorporó en una pintura para tratamiento en horno, a base de una resina acrílica termoplástica (Paraloid A21/Paraloid B99/Santicizer 16), con una proporción pigmento:aglutinante de 0,5:1. Se prepararon paneles de acero inoxidable revestidos, tratados en horno a 120°C durante 30 minutos, y ensayados en un medidor de intemperie Marr durante diversos periodos de tiempo. Se tomó la duración expresada como lectura de brillo (B) y clasificación de pulverización (P).

Los resultados se comparan con los de un testigo que es una pintura similar que contiene un pigmento de dióxido de titanio que tiene propiedades aceptables, y que tiene un revestimiento de óxido de titanio hidratado (1% en peso como TiO_2), alúmina hidratada (2,5% Al_2O_3 en peso) y sílice hidratada (1,5% SiO_2), y preparado por un método usual.

El pigmento se incorporó también en una pintura para tratamiento en horno, a base de un sistema de resina acrílica termoendurecible con una proporción pigmento/aglutinante de 1,0:1,0. Se prepararon paneles de acero inoxidable revestido, tratados en horno a 120°C durante 30 minutos y ensayados en un medidor de intemperie Marr. Se determinó la duración, expresada como lectura de brillo (B) y clasificación de pulverización (P). Se prepararon y ensayaron como testigo pinturas similares que contenían un pigmento de dióxido de titanio que tenía un revestimiento de óxido de titanio hidratado (1% en peso como TiO_2) y alúmina hidratada (2,5% Al_2O_3 en peso) y sílice hidratada (1,5% SiO_2).

También se ensayó el pigmento para determinar su bri-

llo tras tratamiento en horno, tras cocer a diferentes tem-
 peraturas en un sistema de tratamiento en horno alquídico/
 /urea formaldehído, y se comparó con los obtenidos usando
 un pigmento de dióxido de titanio revestido de alúmina 6%
 como Al₂O₃ y 1 a 2% TiO₂.

Los resultados de estos ensayos se muestran a continua-
 ción:

TABLA 1

Duración en resina acrílica termoplástica tras tiempo (horas)

Ejemplo	Ensayo	Inicial	250	500	750	1000	1250
I	B	90	82	68	71	53	55
	P	10	9	9	9	9	9
Testigo	B	86	84	63	52	25	1
	P	10	9	9	9	8	6

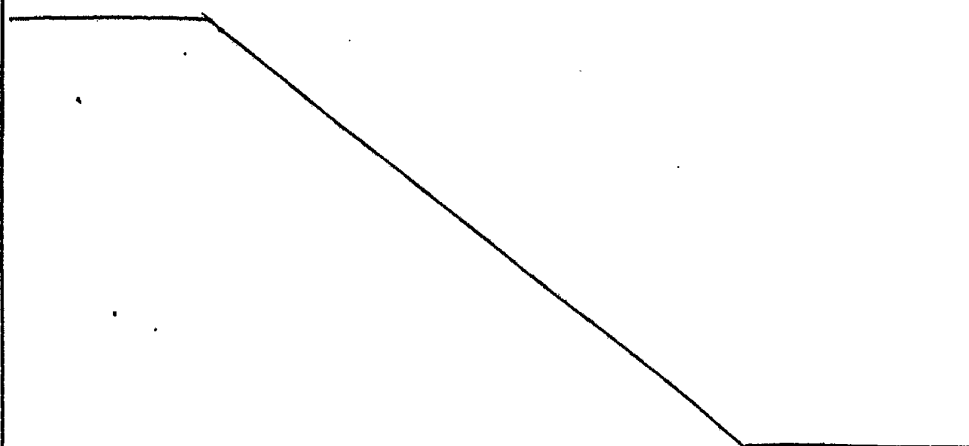


TABLA 2

Duración en resinas acrílicas termoendurecibles tras tiempo
(horas)

5

Ejemplo	Ensayo	Inicial	250	500	750	1000	1250
I	B	100	95	85	73	60	44
	P	10	9	9	9	9	9
Testigo	B	95	95	77	50	32	16
	P	10	9	9	9	8	7

10

15

TABLA 3

Ejemplo	Brillo tras tratamiento en horno	
	Programa normal 120º	Programa de sobrecocción 180º
I	77,0	33,0
Testigo	67,0	16,5

20

25

Ejemplo 2

Una muestra de 2156 gramos de pigmento a base de dióxido de titanio rutilo "de sulfato", molido en seco, se suspendió en 2330 ml de agua destilada y se añadieron 323 ml de solución de silicato sódico (10,0% SiO₂ y 3,18% Na₂O).

30

Se añadieron 5140 ml de arena de Ottawa a la suspensión, que luego se molió durante 60 minutos en un recipiente de 203 mm de diámetro con discos de 102 x 127 mm (separación 38 mm), a 1890 rpm. La arena se separó del pigmento pasando la suspensión sucesivamente a través de un filtro de 149 micras de abertura, y luego uno de 44 micras. La suspensión exenta de arena, que contenía 1000 gramos de pigmento, se tomó, se diluyó a 200 g l^{-1} con agua destilada, se agitó para asegurar una mezcla eficaz durante las siguientes adiciones de reactivos, y se calentó a 45°C . El pH en esta etapa era 9,6.

Se añadieron 270 ml de una solución ácida mixta de sulfato de aluminio, ortosulfato de zirconio y sulfato de titanilo ($7,4\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $3,7\% \text{ ZrO}_2$ y $5,4\% \text{ TiO}_2$) a velocidad de 13,5 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. El pH en esta etapa era 1,2. El pH de la suspensión se elevó a 8,0 con hidróxido sódico 2,75M durante 10 minutos. Se añadieron 150 ml de solución de silicato sódico ($10,0\% \text{ SiO}_2$ y $3,18\% \text{ Na}_2\text{O}$) a velocidad de 10 ml por minuto, y la suspensión se mezcló durante 10 minutos. El pH en esta etapa era 8,6. Se añadieron 252 ml de sulfato de aluminio ($10,1\% \text{ Al}_2\text{O}_3$), a velocidad de 10 ml por minuto. Durante esta adición, el pH de la suspensión cayó a 4,5, y se mantuvo en el intervalo de pH de 4,0-4,5 por adición simultánea, pero separada, de hidróxido sódico 2,75M. En esta etapa el pH era 4,5. El pH de la suspensión se elevó a pH 8,0 con hidróxido sódico 2,75M durante 15 minutos, y se mantuvo a pH 8,0 durante 45 minutos.

El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración. La torta de filtración se lavó dos veces con agua des-

tilada, se volvió a suspender en agua destilada, se volvió a filtrar y se lavó de nuevo dos veces. A la torta de filtración se añadió 0,4% (sobre el peso del pigmento) de trietanolamina, se secó durante 16 horas a 105°C, y luego se molió con energía por fluido (dos veces) en un micronizador de vapor de agua, de 203 mm.

Ejemplo 3

Una muestra de 2156 gramos de pigmento a base de dióxido de titanio rutilo "de sulfato", molido en seco, se suspendió en 2330 ml de agua destilada y se añadieron 108 ml de solución de silicato sódico (10,0% SiO₂ y 3,18% Na₂O). Se añadieron 5140 ml de arena de Ottawa a la suspensión, que luego se molió durante 60 minutos en un recipiente de 203 mm de diámetro con discos de 102 x 127 mm (separación 38 mm) a 1890 rpm. La arena se separó del pigmento pasando el pigmento sucesivamente a través de un tamiz de 149 micras de abertura, y luego de 44 micras. La suspensión exenta de arena, que contenía 1 kg de pigmento, se tomó, se diluyó a 200 g l⁻¹ con agua destilada, se agitó para asegurar una mezcla eficaz durante las subsiguientes adiciones de reactivos, y se calentó a 45°C. El pH en esta etapa era 8,9.

Se añadieron 270 ml de una solución ácida mixta de sulfato de aluminio, ortosulfato de zirconio y sulfato de titanilo (7,4% Al₂O₃, 3,7% ZrO₂, 5,4% TiO₂), a velocidad de 13,5 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. En esta etapa el pH era 1,2. El pH de la suspensión se elevó a 8,0 con hidróxido sódico 2,75M durante 10 minutos. Se añadieron 150 ml de solución de silicato sódico (10,0% SiO₂

y 3,18% Na_2O) a velocidad de 10 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. El pH en esta etapa era 8,8. Se añadieron 152 ml de solución de sulfato de aluminio (10,1% Al_2O_3) a velocidad de 10 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. El pH en esta etapa era 3,5. Se añadieron 90 ml de solución cáustica de aluminato sódico (8,2% Al_2O_3 y 19,0% Na_2O), a velocidad de 9 ml por minuto, y se mezcló durante 45 minutos. El pH en esta etapa era 8,0.

El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración. La torta de filtración se lavó dos veces con agua destilada, se volvió a suspender en agua destilada, se volvió a filtrar, y se lavó de nuevo dos veces. A la torta de filtración se añadió 0,4% de trietanolamina (sobre el peso de pigmento), se secó durante 16 horas a 105°C, y luego se molió con energía hidráulica (dos veces), en un micronizador de vapor de agua, de 203 mm.

Ejemplo 4

Una muestra de 2156 gramos de pigmento a base de dióxido de titanio rutilo "de sulfato", molido en seco, se suspendió en 2330 ml de agua destilada y se añadieron 323 ml de solución de silicato sódico (10,0% SiO_2 y 3,18% Na_2O). Se añadieron 5140 ml de arena de Ottawa a la suspensión, que luego se molió durante 60 minutos en un recipiente de 203 mm de diámetro con discos de 102 x 127 mm (separación 38 mm) a 1890 rpm. La arena se separó del pigmento pasando la suspensión sucesivamente a través de un tamiz de 149 micras de abertura y luego de 44 micras. La suspensión exenta de arena, que contenía 1 kg de dióxido de titanio, se diluyó a 200 g l⁻¹ con agua destilada, se agitó para asegurar

una mezcla eficaz durante las subsiguientes adiciones de reactivos, y se calentó a 45°C. El pH en esta etapa era 9,2.

5 Se añadieron 295 ml de una solución ácida mixta de sulfato de aluminio, ortosulfato de zirconio y sulfato de titanilo (7,8% Al_2O_3 , 1,9% ZrO_2 y 5,6% TiO_2), a velocidad de 15 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. Al final de esta etapa el pH era 1,1. El pH de la suspensión se ajustó a 8,0 con hidróxido sódico 2,75M durante 15 minutos. Se añadieron 150 ml de solución de silicato sódico (10,0% SiO_2 y 3,18% Na_2O) a velocidad de 10 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. El pH en esta etapa era 8,3. Se añadieron 152 ml de solución de sulfato de aluminio (10,1% Al_2O_3) a velocidad de 10 ml por minuto, y luego se mezcló durante 5 minutos. El pH en esta etapa era 3,2. 15 Se añadieron 93 ml de aluminato sódico cáustico (8,2% Al_2O_3 y 19,0% Na_2O) a velocidad de 6,2 ml por minuto, y luego se mezcló durante 45 minutos. El pH en esta etapa era 8,0.

20 El pigmento de dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración. La torta de filtración se lavó dos veces con agua destilada, se volvió a suspender en agua destilada, se volvió a filtrar, y se lavó de nuevo dos veces. Al pigmento se añadió trietanolamina (0,4% en base al peso de pigmento), se secó durante 16 horas a 105°C, y luego se mo 25 lió con energía hidráulica (dos veces) en un micronizador de vapor de agua de 203 mm.

Ejemplo 5

30 Una muestra de 2156 gramos de pigmento a base de TiO_2 rutilo "de sulfato", molido en seco, se suspendió en 2355 ml

5 de agua destilada. Se añadieron a la suspensión 323 ml de solución de silicato sódico (10% SiO_2 y 3,18% Na_2O) y 5140 ml de arena de Ottawa. La suspensión se molió con arena durante 60 minutos en un recipiente de 203 mm de diámetro con discos de 102 x 127 mm de diámetro (separación 38 mm) a 1890 rpm. La arena se separó del pigmento pasando la suspensión sucesivamente a través de un tamiz de 149 micras de abertura, y luego de 44 micras.

10 La suspensión exenta de arena se diluyó a 4,54 litros a 220 g/l de TiO_2 con agua destilada, se agitó para asegurar una mezcla eficaz durante las subsiguientes adiciones de reactivos, y se calentó a 45°C. El pH en esta etapa era 9,6.

15 Se añadieron 298 ml de una solución ácida de sulfato de aluminio, ortosulfato de zirconio y sulfato de titanilo (7,4% Al_2O_3 , 3,7% ZrO_2 y 5,5% TiO_2) a velocidad de 14,9 ml por minuto. La suspensión se mezcló durante 10 minutos y el pH en esta etapa era 1,3.

20 El pH de la suspensión se cambió en 10 minutos a pH 8,0, con hidróxido sódico 2,75M, y se mezcló durante 5 minutos. Se añadieron 150 ml de solución de silicato sódico (10% SiO_2 y 3,18% Na_2O) a velocidad de 15 ml por minuto, y se mezcló durante 10 minutos. El pH en esta etapa era 8,6.

25 Se añadieron 54 ml de solución de sulfato de aluminio (9,3% Al_2O_3) a velocidad de 11 ml por minuto, y la suspensión se mezcló durante 10 minutos. El pH al final de esta etapa era 4,1.

30 Se añadieron 85 ml de aluminato sódico cáustico (8,2% Al_2O_3 y 19,4% Na_2O) a velocidad de 7 ml por minuto, y la suspensión se mezcló durante otros 40 minutos.

El pH al final de esta etapa era 8,0. El pigmento de dióxido de titanio tratado se separó de la suspensión por filtración, se lavó dos veces con agua destilada, se volvió a suspender en agua destilada, se volvió a filtrar y se lavó dos veces, y luego se le añadió trietanolamina (0,4% en base al TiO_2), y se secó durante 16 horas a 105°C. El pigmento seco se molió con energía hidráulica, en un micronizador de vapor de agua, de laboratorio, de 203 mm.

El pigmento así obtenido en los ejemplos 2, 3, 4 y 5 se incorporó en una pintura para tratamiento en horno, basada en un sistema de resina acrílica termoplástica con una proporción de pigmento:aglutinante de 0,5:1. Se prepararon paneles de acero inoxidable revestidos, se trataron en horno a 120°C durante 30 minutos y se ensayaron en un medidor de intemperie Marr para determinar su duración, expresada como lectura de brillo (B) y clasificación de pulverización (P).

Los resultados se comparan con los de un testigo que es una pintura similar que contiene un pigmento que tiene propiedades aceptables, y que tiene un revestimiento de óxido de titanio hidratado (1% en peso como TiO_2), alúmina hidratada (2,5% Al_2O_3 en peso) y sílice hidratada (1,5% SiO_2).

El pigmento se incorporó también en una pintura para tratamiento en horno basada en una resina acrílica termendurecible con una proporción pigmento:aglutinante de 1,0:1,0. Se prepararon paneles de acero inoxidable, se trataron en horno a 120°C durante 30 minutos, y se ensayaron en un medidor de intemperie Marr, y se midió la duración.

Los resultados se comparan con los de un testigo que

es una pintura similar que contiene un pigmento que tiene propiedades aceptables y que tiene un revestimiento de óxido de titanio hidratado (1% en peso TiO_2), alúmina hidratada (2,5% Al_2O_3 en peso) y sílice hidratada (1,5% SiO_2).

5 También se ensayaron los pigmentos para determinar su brillo y color tras tratamiento en horno, después de cocer a diferentes temperaturas en un sistema de tratamiento en horno alquídico/urea-formaldehído, y se compararon con los obtenidos usando un pigmento de dióxido de titanio revesti-

10 do de alúmina (6% como Al_2O_3) y 1 a 2% TiO_2 .

Los resultados se muestran en las tablas siguientes.

TABLA 4

15 Duración en resina acrílica termoplástica tras tiempo (horas)

Ejemplo	Ensayo	Inicial	250	500	750	1000	1250
2	B	92	87	79	70	67	56
	P	10	10	10	10	9	9
20 3	B	91	81	70	61	59	49
	P	10	10	10	10	9	9
4	B	90	81	58	52	47	33
	P	10	10	10	10	9	9
25 5	B	92	83	72	67	62	50
	P	10	10	10	10	9	9
Testigo	B	86	84	45	34	9	2
	P	10	10	10	9	6	5

30

TABLA 5

Duración en resinas acrílicas termoendurecibles tras tiempo
(horas)

5

Ejemplo	Ensayo	Inicial	250	500	750	1000	1250
2	B	86	85	76	56	27	11
	P	10	10	10	9	9	9
3	B	91	86	79	64	32	11
	P	10	10	10	9	9	9
4	B	80	85	63	39	19	9
	P	10	10	10	9	8	8
5	B	86	82	56	42	19	7
	P	10	10	10	9	8	7
Testigo	B	88	74	46	20	9	4
	P	10	10	10	6	6	6

10

15

20

25

30

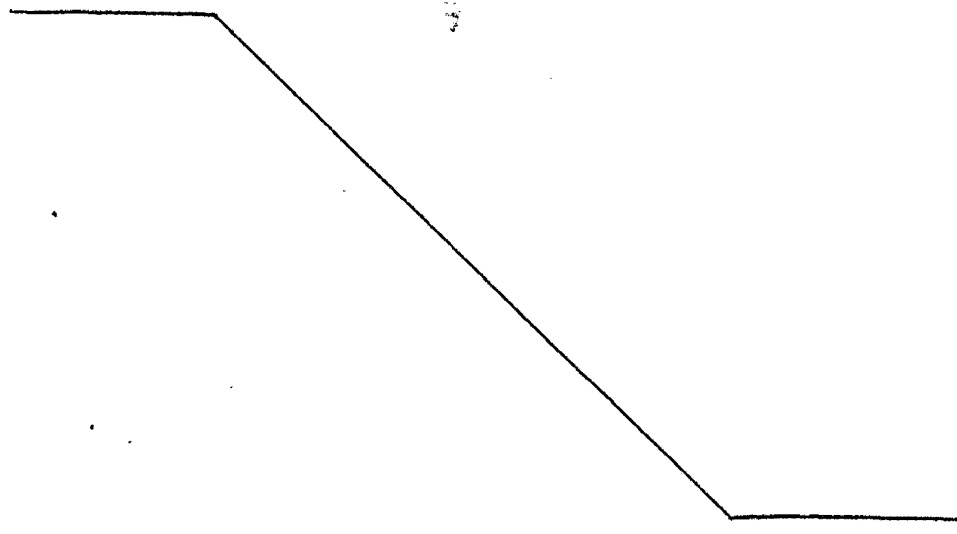


TABLA 6

Ejemplo	Brillo tras tratamiento en horno		Color tras tratamiento en horno	
	Programa normal 120°	Programa de sobrecocción 180°	Antes de exposición a UV	Tras UV (1 hora)
2	76,0	18,0	-	-
3	78,5	19,5	$\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$	inclasificable mente bueno
4	74,0	17,0	$\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$	inclasificable mente bueno
5	77,0	22,5	$\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$
Testigo	67,0	16,5	normal	normal

$\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ = resultados mejorados

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de

Invencción en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para tratar pigmento de dióxido de titanio, que comprende formar una dispersión acuosa de dióxido de titanio para pigmento que contiene un primer compuesto de silicio soluble en agua, en cantidad de 1 a 2% en peso expresado como SiO_2 , añadir a la dispersión un primer compuesto ácido de aluminio soluble en agua, en cantidad de 1,5 a 2,5% en peso expresado como Al_2O_3 , un compuesto ácido de zirconio soluble en agua, en cantidad de 0,5 a 1,5% en peso expresado como ZrO_2 , y un compuesto ácido de titanio soluble en agua, en cantidad de 1,0 a 2,0% en peso expresado como TiO_2 , cambiar el pH de la dispersión a un valor comprendido entre 7,5 y 8,5, y añadir luego a la dispersión
10 un segundo compuesto de silicio soluble en agua, en cantidad de 1 a 2% en peso expresado como SiO_2 , un segundo compuesto ácido de aluminio soluble en agua, en cantidad de 1 a 2% en peso expresado como Al_2O_3 , y un compuesto alcalino de aluminio soluble en agua, en cantidad de 0 a 1,5% en peso expresado como Al_2O_3 , estando basados todos los tantos por ciento en peso en el peso de TiO_2 del pigmento, y recuperar el pigmento así tratado.
15

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la dispersión acuosa de dióxido de titanio para pigmento se forma a partir de dióxido de titanio calcinado.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, donde el dióxido de titanio contiene al menos 95% de su contenido de TiO_2 en forma de rutilo.

30 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, 2ª ó 3ª, donde el dióxido de titanio contiene de 0,1 a 0,5% en peso

de Al_2O_3 basado en el peso de TiO_2 .

5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la dispersión acuosa de dióxido de titanio para pigmento que contiene el compuesto de silicio soluble en agua se muele en húmedo.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad del primer compuesto ácido de aluminio soluble en agua es de 1,8 a 2,2% en peso, expresado como Al_2O_3 .

10 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad del compuesto ácido de zirconio soluble en agua es de 0,8 a 1,2% en peso, expresado como ZrO_2 .

15 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de compuesto ácido de titanio soluble en agua es de 1,2 a 1,6% en peso, expresado como TiO_2 .

20 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los compuestos ácidos de aluminio, titanio y zirconio solubles en agua se añaden a la dispersión acuosa en forma de una solución acuosa mixta.

25 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, donde la solución acuosa mixta contiene sulfato de aluminio, sulfato de titanio y sulfato de zirconio, y tiene un pH de 0,7 a 1,2.

11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el pH de la dispersión acuosa se cambia a un valor comprendido entre 7,5 y 8,5 por adición de un álcali.

30 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

ciones precedentes, donde la cantidad del segundo compuesto de silicio soluble en agua es de 1,4 a 1,6% en peso, expresado como SiO_2 .

5 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad del segundo compuesto de aluminio soluble en agua es de 1,2 a 1,7% en peso, expresado como Al_2O_3 .

10 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto alcalino de aluminio soluble en agua se añade a la dispersión acuosa en cantidad de 0,7 a 1,2% en peso, expresado como Al_2O_3 .

15 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la dispersión acuosa, tras la adición del compuesto alcalino de aluminio soluble en agua, se filtra para recuperar el pigmento de dióxido de titanio tratado.

16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el dióxido de titanio tratado recuperado se muele en un molino con energía hidráulica.

20 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, donde el pigmento se trata con una amina, alcanolamina o poliol durante la molienda.

18ª.- "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

30

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

Madrid, 07.JUL.1976

P.A.

Alberto ~~del~~ ~~del~~
Por Poder.

5

10

15

20

25

30

MLB.-