

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	450.665	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	13.8.76	

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
33826/75	14.8.75	G. Bretaña

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
------------------------	--------------------------------	-----------------------------------

⑤④ TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE 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
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.- 63.393)

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de tratamien-
to de un pigmento, y particularmente al tratamiento de pigmentos
de dióxido de titanio.

5 Según la presente invención, un procedimiento de trata-
miento de dióxido de titanio comprende formar una dispersión acuo-
sa de dióxido de titanio que contiene como dispersante de 0,1% a
0,3% en peso de monoisopropanolamina, un fosfato soluble en agua
en una cantidad de desde 0,05% a 0,5% en peso, expresado como P_2O_5 ,
o una mezcla de ellos, o un silicato soluble en agua en una canti-
10 dad de 0,1% a 0,5% en peso, expresado como SiO_2 , usado sólo o jun-
tamente con la monoisopropanolamina y/o el fosfato, añadir a la dis-
persión acuosa un fosfato soluble en agua en una cantidad de 0,05%
a 1,0% en peso expresado como P_2O_5 cuando el agente dispersante no
es únicamente un fosfato, un compuesto ácido de zirconio hidroliza-
15 ble y soluble en agua, en una cantidad de desde 0,2% a 2,5% en pe-
so expresado como ZrO_2 , un compuesto ácido de aluminio hidrolizable
y soluble en agua, en una cantidad de desde 0,2% a 2,5% en peso,
expresado como Al_2O_3 , un compuesto de silicio soluble en agua en
una cantidad de desde 0 a 1% en peso, expresado como SiO_2 , y un com-
20 puesto alcalino de aluminio hidrolizable y soluble en agua, en una
cantidad de desde 0,5% a 2,5% en peso expresado como Al_2O_3 , y ajus-
tar el pH de la dispersión, si es necesario, a un valor de desde
6,5 a 8,5 antes de recuperar el pigmento tratado de la dispersión,
estando todos los tantos por ciento en peso basados en el peso de
25 dióxido de titanio en la dispersión acuosa.

30 La presente invención proporciona un procedimiento para
el tratamiento de pigmento de dióxido de titanio, de tal modo que
llegan a asociarse con el pigmento cierto número de óxidos hidrata-
dos de metales o un fosfato, de modo que, cuando se incorpora en
una pintura, el pigmento tiene una actividad fotoquímica reducida.

1 El pigmento de dióxido de titanio que ha de tratarse por
el procedimiento de la presente invención puede ser un pigmento
preparado por el conocido procedimiento del "sulfato", o un pigmen-
to pirogénico preparado por oxidación de un halogenuro de titanio
5 en fase vapor, por ej. el llamado procedimiento del "cloruro". Pre-
feriblemente, sin embargo, el pigmento es uno de dióxido de titanio
calcinado y preparado por el procedimiento del "sulfato", que im-
plica el tratamiento de una mena titanífera con ácido sulfúrico con-
centrado para producir una torta de digestión, que después se di-
10 suelve en agua y ácido diluido antes de la hidrólisis de la disolu-
ción de sulfato de titanilo, para precipitar el dióxido de titanio
en una forma hidratada. La calcinación del dióxido de titanio hi-
dratado produce el dióxido de titanio pigmentario, en la forma ana-
tasa o rutilo, según el método particular de realización del proce-
15 dimiento del "sulfato". Preferiblemente, el dióxido de titanio que
ha de tratarse por el procedimiento de la invención es dióxido de
titanio rutilo que contiene al menos 95 % en peso de su contenido
en TiO_2 en forma de rutilo, y no en la forma de anatasa.

La forma más preferida de dióxido de titanio a tratar por
20 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 proceso de calcinación, o se incorpora durante el proce-
so de oxidación en fase vapor, por adición de un compuesto de alu-
minio antes de la calcinación u oxidación de un halogenuro de ti-
25 tanio. El sulfato de aluminio es un aditivo típico para el dióxi-
do de titanio hidratado que hay que calcinar durante el proceso del
"sulfato", y el cloruro de aluminio es un aditivo típico para el
reactor de oxidación en fase vapor en el proceso de "cloruro".

Particularmente cuando el pigmento de dióxido de titanio
30 a tratar se forma durante el proceso del "sulfato", la descarga del

1 calcinador se moltura por un procedimiento de molturación en seco
antes del tratamiento según el método de la presente invención, efect
tuándose la molturación por medio de un molino circular o de rodi-
llos o un molino de martillos, por ejemplo.

5 El pigmento de dióxido de titanio que ha de tratarse por
el procedimiento de la invención se transforma primero en una dis-
persión acuosa mezclando el pigmento con agua en presencia de un
agente dispersante. El agente dispersante es monoisopropanolamina
en una cantidad de desde 0,1% a 0,3% en peso con relación al dióxi-
10 do de titanio, un fosfato soluble en agua en una cantidad de 0,05%
a 0,5% en peso, expresado como P_2O_5 , o una mezcla de la monoisopro-
panolamina y el fosfato soluble en agua, o el agente dispersante
puede ser un silicato soluble en agua en una cantidad de desde 0,1%
a 0,5% en peso expresado como SiO_2 , usado sólo o juntamente con la
15 monoisopropanolamina y/o el fosfato. Usualmente, el fosfato soluble
en agua es una sal soluble en agua de ácido fosfórico, y son par-
ticularmente útiles los dihidrogenofosfatos de metales alcalinos,
tales como el dihidrogenofosfato de sodio. Un fosfato alternativo
puede ser un fosfato polímero de metal alcalino, tal como hexame-
20 tafosfato de sodio. El silicato soluble en agua es usualmente un
silicato de metal alcalino, preferiblemente silicato de sodio.

A la dispersión acuosa formada de dióxido de titanio que
contiene el agente dispersante se le añaden después cierto número
de compuestos diferentes solubles en agua, e inicialmente, si el
25 agente dispersante empleado no es únicamente un fosfato, se añade
un fosfato soluble en agua, en una cantidad de desde 0,5% a 1% en
peso, expresado como P_2O_5 , con respecto al peso TiO_2 . Los fosfa-
tos solubles en agua típicos que pueden añadirse en esta fase son
aquellos que pueden añadirse inicialmente como agente dispersante.

30 A la dispersión acuosa de dióxido de titanio se le añade

1 un compuesto ácido de zirconio hidrolizable y soluble en agua, en
una cantidad de desde 0,2% a 2,5% en peso, expresado como ZrO_2 , con
respecto al peso de TiO_2 . Son ejemplos típicos de compuestos de
zirconio adecuados las sales de zirconio hidrolizables, tales como
5 el sulfato de zirconio o el cloruro de zirconio. Preferiblemente,
la cantidad del compuesto ácido de zirconio hidrolizable y soluble
en agua añadido es desde 0,25% a 0,75% en peso, expresado como ZrO_2 ,
con respecto al TiO_2 .

También se añade a la dispersión acuosa un compuesto áci-
10 do de aluminio hidrolizable y soluble en agua, y la cantidad de com-
puesto añadida es desde 0,2% a 2,5% en peso, expresada como Al_2O_3 ,
con respecto al peso de TiO_2 . Son compuestos ácidos de aluminio
típicos que pueden emplearse el sulfato de aluminio, el cloruro de
aluminio o el nitrato de aluminio, pero usualmente el sulfato de
15 aluminio constituye la fuente de la alúmina que se deposita poste-
riormente. Preferiblemente, la cantidad añadida del compuesto áci-
do de aluminio es desde 0,5% a 1,5% en peso, expresado como Al_2O_3
y con respecto al peso de TiO_2 . Si se desea, el compuesto ácido
de aluminio puede añadirse a la dispersión acuosa en forma de una
20 disolución acuosa mixta de sulfato de zirconio y sulfato de alumi-
nio, que contiene cantidades de sulfato de zirconio y sulfato de
aluminio en las proporciones requeridas.

Usualmente, tras la adición del compuesto ácido a la dis-
persión acuosa, se deja que ésta alcance la homogeneidad antes de
25 la adición de un nuevo reactivo.

Opcionalmente, puede añadirse a la dispersión acuosa un
silicato soluble en agua antes de la adición del compuesto alcalino
de aluminio soluble en agua. Puede añadirse una cantidad de sili-
cato de hasta 1% en peso, expresado como SiO_2 , y con respecto al
30 TiO_2 .

1 Finalmente, se añade a la dispersión acuosa de dióxido de
titanio un compuesto alcalino de aluminio, hidrolizable y soluble
en agua, en una cantidad de desde 0,5% a 2,5% en peso expresado co-
mo Al_2O_3 , con respecto al peso de TiO_2 . Preferiblemente, la canti-
5 dad del compuesto alcalino de aluminio añadido es desde 1,0% a 1,5%
en peso, expresado como Al_2O_3 , con relación al peso de TiO_2 . El com-
puesto alcalino de aluminio que se añade es, adecuadamente, un alu-
minato de metal alcalino, tal como aluminato de sodio.

Corrientemente, en el procedimiento de la presente inven-
10 ción, los diversos reactivos añadidos a la dispersión acuosa de dió-
xido de titanio se añaden en forma de disoluciones acuosas o diso-
luciones mezcladas para facilitar una fácil incorporación del reac-
tivo en la dispersión acuosa, pero si se desea puede añadirse el
reactivo sólido.

15 Después de la adición del compuesto alcalino de aluminio,
usualmente se deja que la dispersión acuosa alcance la homogeneidad,
continuando al mismo tiempo la agitación, que se efectúa en todo el
procedimiento de la invención, antes de ajustar el pH de la disper-
sión, si es necesario, a un valor en el intervalo de 6,5 a 8,5, pa-
20 ra obtener el pigmento de dióxido de titanio tratado deseado que
tiene el pH adecuado para cualquier uso particular que se desee.
Típicamente, el pH de la dispersión acuosa puede ajustarse por adi-
ción a la dispersión acuosa de un ácido mineral o un álcali diluí-
dos, por ejemplo por adición de ácido sulfúrico, hidróxido de sodio
25 o carbonato de sodio diluídos. Si se desea, el pH de la dispersión
acuosa puede aumentarse añadiendo una mezcla de aluminato de sodio
e hidróxido de sodio, o añadiendo primero esta mezcla para aumentar
el pH hasta un valor de desde 10 a 10,5, y después un ácido mineral
o una sal ácida de aluminio para reducir el pH hasta de 7 a 7,5.

30 Durante el procedimiento de la presente invención llegan

1 a asociarse con el pigmento de dióxido de titanio cierto número de
óxidos hidratados, y se cree que las partículas de dióxido de tita-
nio llegan a recubrirse de estos óxidos hidratados, y aunque se cree
que sobre las partículas de dióxido de titanio se depositan un óxi-
5 do hidratado de silicio, un óxido hidratado de aluminio y un óxido
hidratado de zirconio, juntamente con un fosfato, puede ser posible
que precipiten un silicato de aluminio y/o un silicato de zirconio
en asociación con el pigmento.

Los pigmentos obtenidos por medio del procedimiento de la
10 presente invención son útiles en la preparación de una amplia varie-
dad de pinturas, y, cuando se usan para esto, particularmente en
pinturas oleorresinosas, tienen una actividad fotoquímica reducida,
es decir, tienen una mayor duración. Las pinturas que llevan incor-
porados los pigmentos de la presente invención tienen mayor brillo
15 y opacidad.

La invención se ilustra en los Ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Una muestra de 2156 gramos de pigmento base de dióxido de
titanio rutilo molido en seco, que contenía aproximadamente 0,12%
20 de Al_2O_3 , y que había sido preparado por el procedimiento del sul-
fato, se puso en suspensión en 2426 ml. de agua destilada. A la sus-
pensión se le añadieron 154 ml de disolución de hexametáfosfato de
sodio (7,0% de P_2O_5) en 5140 ml de arena de Ottawa. La suspensión
se molturó durante 60 minutos en un recipiente de 20,3 cm de diáme-
25 tro con 4 discos de 12,7 cm (separación 3,8 cm) a 1890 r.p.m. La
arena se separó del pigmento haciendo pasar la suspensión sucesiva-
mente a través de un tamiz de 149 micras de abertura de malla y des-
pués uno de 44 micras de abertura.

La suspensión exenta de arena, que contenía 1 kilogramo
30 del dióxido de titanio, se diluyó hasta 200 g/l con agua destilada,

1 se agitó para asegurar un mezclado eficiente durante las posteriores adiciones de reactivo, y se calentó hasta 45°C. El pH al final de esta etapa era de 7,9. El pH de la suspensión se elevó a 11,0 por adición de 30 ml de hidróxido de sodio 2,75 N. Se añadieron 5 119 ml de una disolución ácida mixta de sulfato de aluminio y ortosulfato de zirconio (8,4% de Al_2O_3 y 4,7% de ZrO_2), a una velocidad de 5,95 ml por minuto, y se mezclaron durante 10 minutos. El pH en esta etapa era de 1,8.

Después se añadieron 189 ml de disolución de aluminato de sodio (9,0% de Al_2O_3 y 19,4% de Na_2O) a una velocidad de 6,3 ml por minuto, y cuando se alcanzó un pH de 10, se añadieron simultáneamente, pero separadamente, 80 ml de ácido sulfúrico 1,9 N, para mantener el pH en el intervalo de 10 a 10,5. La suspensión se mezcló durante 45 minutos, y el pH al final de esta etapa era de 10,2. 15 El pH de la suspensión se redujo a 7,0 con ácido sulfúrico 1,9 N (45 ml) durante 20 minutos, y el pH se mantuvo durante 15 minutos agitando al mismo tiempo.

El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración. La torta del filtro se lavó dos veces con 1 litro de agua destilada, 20 se puso de nuevo en suspensión en agua destilada, se filtró otra vez y se lavó de nuevo dos veces con 1 litro de agua destilada. El pigmento se secó durante 16 horas a 105°C, y después se molturó con energía hidráulica en un micronizador de aire de laboratorio, de 15,2 cm de diámetro.

25 El pigmento se sometió a ensayo para determinar el brillo de estufado, la opacidad y la duración, expresados por el valor del brillo (BR) y el índice de caleado (CR). Las propiedades del pigmento se comparan con las de diversos pigmentos comerciales de dióxido de titanio que tienen la constitución que sigue:

30 Pigmento 1 - Un pigmento de dióxido de titanio del procedimiento

1 "sulfato" recubierto con 1,3% de SiO_2 , 2,4% de Al_2O_3 y 1,0% de TiO_2 en peso con relación al pigmento.

Testigo 2 - Un pigmento de dióxido de titanio del procedimiento del "sulfato" recubierto con 3% de Al_2O_3 y 1,0% de TiO_2 .

5 Testigo 3 - Un pigmento de dióxido de titanio del procedimiento del "sulfato", recubierto con 2,5% de Al_2O_3 y 0,9% de TiO_2 .

El brillo de estufado se midió cociendo pinturas basadas en un sistema de resina alquídica/de urea-formaldehído a diferentes temperaturas.

10 La opacidad se midió como la reflectancia, en un colorímetro Harrison, de una película de pintura de 22 micras de espesor, preparada a partir de una resina alquídica de aceite de soja con exceso de aceite, a una concentración en volumen de pigmento de 17%.

15 La duración se midió incorporando el pigmento en una pintura basada en una resina alquídica y preparando paneles recubiertos. Los paneles pintados se sometieron a ensayo en un aparato de clima artificial (fadeómetro) Marr durante diversos tiempos.

Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2 siguientes.

20

TABLA 1

Ejemplo	Brillo de estufado		Opacidad
	120°C	180°C	
1	75,5	29,0	516,6
Testigo 2	74,5	25,0	
25 Testigo 3			511,5

30

1

TABLA 2

Duración al cabo de un tiempo (horas)

5

Ejemplo	Ensayo	0	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
1	GR	93	73	57	36	20	15	11	13	13
	CR	10	9	9	9	9	8	8	8	6
Testigo 1	GR	97	67	46	27	16	13	8	-	-
	CR	10	9	9	9	9	8	8	7	8

10

Ejemplo 2

Una muestra de 2156 gramos de pigmento de base de dióxido de titanio rutilo molido en seco, que contenía aproximadamente 0,2% de Al_2O_3 , que se había preparado por el procedimiento del sulfato, se puso en suspensión en 2426 ml de agua destilada. A la suspensión se le añadieron 2,2 ml de monoisopropanolamina y 5140 ml de arena de Ottawa. La suspensión se molió durante 60 minutos en un recipiente de 20,3 cm de diámetro con 4 discos de 12,7 cm (separación 3,8 cm) a 1890 r.p.m. La arena se separó del pigmento haciendo pasar la suspensión sucesivamente a través de un tamiz de 149 micras de abertura de malla y después de 44 micras de abertura.

La suspensión exenta de arena, que contenía 1000 gramos de dióxido de titanio, se diluyó hasta 220 g/l con agua destilada y se agitó para asegurar un mezclado eficaz durante las posteriores adiciones de reactivo. Se añadieron 71 ml de disolución de hexametáfosfato de sodio (7,0% de P_2O_5) a una velocidad de 7,1 ml por minuto, y la suspensión se calentó a 50°C. Al final de esta etapa el pH era de 8,3. Se añadieron 163 ml de una disolución ácida mixta de sulfato de aluminio y ortosulfato de zirconio (9,2% de Al_2O_3 y

30

1 3,1% de ZrO_2) a una velocidad de 8,15 ml por minuto. Cuando el pH
de la suspensión llegó a 3,0, se añadió disolución de hidróxido de
sodio 2,75 M para mantener este pH. Se añadieron 130 ml de disolu-
ción de aluminato de sodio (8,8% de Al_2O_3 y 17,6% de Na_2O) a una
5 velocidad de 3,25 ml por minuto. Al final de esta etapa, el pH era
de 8,6. La suspensión se calentó a 60°C y se mezcló durante 45 mi-
nutos. El pH al final de esta etapa era de 8,4.

El pigmento de dióxido de titanio se recuperó por filtra-
ción. La torta del filtro se lavó dos veces con 1 litro de agua
10 destilada, se puso de nuevo en suspensión en agua destilada, se fil-
tró otra vez y se lavó de nuevo dos veces con 1 litro de agua des-
tilada. A la torta del filtro se le añadió 0,4% de trimetilolpro-
pano, se secó durante 16 horas a 105°C, y después se molturó con
energía hidráulica en un micronizador de vapor de 20,3 cm.

15 El pigmento se sometió a ensayo como se ha descrito en
el Ejemplo 1, y los resultados se muestran en las tablas 3 y 4
siguientes.

TABLA 3

Ejemplo	Brillo de estufado		Opacidad
	120°C	180°C	
2	78,0	27,0	510,5
Testigo 2	75,0	30,5	
Testigo 3			508,0

TABLA 4

Ejemplo	Ensayo	Duración al cabo de un tiempo (horas)							
		0	250	500	750	1000	1250	1500	1750
2	GR	100	69	62	54	40	30	20	12
	CR	10	9	9	9	8	8	7	6
Testigo 1	GR	100	77	64	45	29	20	11	6
	CR	10	9	9	9	9	9	6	6

1 Ejemplo 3

Una muestra de 2156 gramos de pigmento de base de dióxido de titanio rutilo molido en seco, que contenía aproximadamente 0,2% de Al_2O_3 , que se había preparado por el procedimiento del sulfato, se puso en suspensión en 2426 ml de agua destilada. A la suspensión se le añadieron 64 ml de disolución de silicato de sodio (10,0% de SiO_2 , 3,18% de Na_2O) y 5140 ml de arena de Ottawa. La suspensión se molió durante 60 minutos en un recipiente de 20,3 cm de diámetro con 4 discos de 12,7 cm (separación 3,8 cm) a 1890 r.p.m. La arena se separó del pigmento haciendo pasar la suspensión sucesivamente a través de un tamiz de 149 micras de abertura de malla y después a través de uno de 44 micras de abertura.

La suspensión exenta de arena que contenía 1000 gramos de dióxido de titanio se diluyó hasta 220 g/l con agua destilada y se agitó, para asegurar un mezclado eficaz durante las adiciones subsiguientes de reactivos. Se añadieron 71 ml de disolución de hexametáfosfato de sodio (7,0% de P_2O_5) a una velocidad de 7,1 ml por minuto, y la suspensión se calentó a 50°C. Al final de esta etapa el pH era de 8,5. Se añadieron 177 ml de una disolución mixta de sulfato de aluminio y ortosulfato de zirconio (8,4% de Al_2O_3 y 4,2% de ZrO_2) a una velocidad de 8,85 ml por minuto. Cuando el pH de la suspensión llegó a 3,0, se añadió disolución de hidróxido de sodio 2,75 M para mantener este pH. Se añadieron 20 ml de disolución de silicato de sodio (10,0% de SiO_2 y 3,18% de Na_2O) a una velocidad de 4 ml por minuto, y la suspensión se mezcló durante 5 minutos. Al final de esta etapa el pH era de 3,2. Se añadieron 110ml de disolución de aluminato de sodio (7,0% de Al_2O_3 y 17,5% de Na_2O) a una velocidad de 3,67 ml por minuto. El pH al final de esta etapa era de 8,7. La suspensión se calentó a 60°C y se mezcló durante 45 minutos. El pH al final de esta etapa era de 8,5.

1 El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración.
La torta del filtro se lavó dos veces con 1 litro de agua destilada, se puso de nuevo en suspensión en agua destilada, se filtró otra vez y se lavó de nuevo dos veces con 1 litro de agua destilada. Se añadió a la torta del filtro 0,4% de trimetilolpropano, se secó durante 16 horas a 105°C, y después se molió con energía hidráulica en un micronizador de vapor de 20,3 cm.

Ejemplo 4

10 Una muestra de 2156 gramos de pigmento de base de dióxido de titanio rutilo molido en seco, que contenía aproximadamente 0,2% de Al_2O_3 , que se había preparado por el procedimiento del sulfato, se puso en suspensión en 2426 ml de agua destilada. A la suspensión se le añadieron 64 ml de disolución de silicato de sodio (10,0% de SiO_2 , 3,18% de Na_2O) y 5140 ml de arena de Ottawa. La suspensión se molió durante 60 minutos en un recipiente de 20,3 cm de diámetro con 4 discos de 12,7 cm (3,8 cm de separación) a 1890 r.p.m. La arena se separó de la suspensión de pigmento por paso sucesivo a través de un tamiz de abertura de malla de 149 micras y de uno de abertura de malla de 44 micras.

20 La suspensión exenta de arena que contenía 1000 gramos de dióxido de titanio se diluyó hasta 220 g/l con agua destilada y se agitó para asegurar un mezclado eficaz durante las posteriores adiciones de reactivo. Se añadieron 71 ml de disolución de hexametáfosfato de sodio (7,0% de P_2O_5) a una velocidad de 7,1 ml por minuto, y la suspensión se calentó a 50°C. Al final de esta etapa, el pH era de 8,5. Se añadieron 174 ml de una disolución mixta de ortosulfato de zirconio y sulfato de aluminio (12,7% de ZrO_2 y 5,8% de Al_2O_3), a una velocidad de 5,8 ml por minuto. Cuando el pH de la suspensión llegó a 3,0, se añadió disolución de hidróxido de sodio 2,75 M para mantener este pH. Se añadieron 100 ml de disolución

25

30

1 de aluminato de sodio (7,0% de Al_2O_3 y 17,5% de Na_2O) a una velocidad de 3,3 ml por minuto. El pH en esta etapa era de 8,5. La suspensión se calentó a 60°C y se mezcló durante 45 minutos. El pH al final de esta etapa era de 8,4.

5 El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración. La torta del filtro se lavó dos veces con agua destilada, 1 litro en cada lavado, se puso de nuevo en suspensión en agua destilada, se filtró otra vez y se lavó de nuevo dos veces con 1 litro de agua destilada. Se añadió a la torta del filtro 0,4% de trimetilolpropano, se secó durante 16 horas a 105°C, y después se molió con energía hidráulica en un micronizador de vapor de 20,3 cm.

Los pigmentos obtenidos en los Ejemplos 3 y 4 se sometieron a ensayo como se ha descrito en el Ejemplo 1, y los resultados se indican en las Tablas 5 y 6 que siguen.

15

TABLA 5

Ejemplo	Brillo de estufado		Opacidad
	120°C	180°C	
3	67,5	21,0	512,0
4	72,0	20,0	514,5
Testigo 2	72,5	28,0	
Testigo 3			516,0

20

TABLA 6Duración al cabo de un tiempo (horas)

Ejemplo	Ensayo	0	250	500	750	1000	1250
3	GR	95	68	66	53	38	24
	CR	-	-	9	9	9	9
4	GR	87	72	58	48	39	27
	CR	-	-	9	9	9	9
Testigo 1	GR	94	68	62	50	27	12
	CR	-	-	9	9	9	9

25

30

1 Ejemplo 5

Una muestra de 1500 gramos de dióxido de titanio rutilo del procedimiento del "cloruro", que contenía aproximadamente 1,6% de Al_2O_3 , se puso en suspensión en agua a 400 g/l. Se añadieron 5 15 ml de disolución de hexametáfosfato de sodio (7,0% de P_2O_5) y el pH se ajustó a 9,0 con hidróxido de sodio 2,75 M. La suspensión se agitó durante 16 horas y después se tamizó haciéndola pasar a través de un tamiz de 44 micras de abertura de malla. La suspensión tamizada seleccionada que contenía 1200 gramos de dióxido de 10 titanio se diluyó hasta 220 g/l. La suspensión diluida se calentó a 50°C y se agitó para asegurar un mezclado eficaz durante las adiciones posteriores de reactivo. El pH al final de esta etapa era de 8,0.

Se añadieron 77 ml de disolución de hexametáfosfato de 15 sodio (7,0% de P_2O_5) a una velocidad de 2,9 ml por minuto, y la suspensión se mezcló durante 5 minutos. El pH era de 8,7 al final de esta etapa. Se añadieron 239 ml de una disolución ácida mixta de sulfato de aluminio y ortosulfato de zirconio (8,3% de Al_2O_3 y 4,1% de ZrO_2) a una velocidad de 11,95 ml por minuto, y cuando se alcan- 20 zó un pH de 3 se añadieron simultáneamente, pero separadamente, 250 ml de disolución de hidróxido de sodio 2,75 N, para mantener el pH en el intervalo de 2,8 a 3,2. La suspensión se mezcló durante cinco minutos, y el pH en esta etapa era de 3,1. Se añadieron 170 ml de disolución cáustica de aluminato de sodio (9,0% de Al_2O_3 y 19,0% 25 de Na_2O) a una velocidad de 5,66 ml por minuto. El pH al final de esta etapa era de 8,7. La suspensión se calentó a 60°C y se mezcló durante 45 minutos. El pH al final de esta etapa era de 8,5.

El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración. La torta del filtro se lavó dos veces con 1 litro de agua destilada, 30 se puso de nuevo en suspensión en agua destilada, se filtró otra vez

1 y se secó durante 16 horas a 105°C, y después se molió con energía
hidráulica en un micronizador de vapor de 20,3 cm, de diámetro.

Ejemplo 6

5 Una muestra de 1500 gramos de dióxido de titanio rutilo
del procedimiento del "cloruro", que contenía aproximadamente 1,6%
de Al_2O_3 , se puso en suspensión en agua a 400 g/l. Se añadieron 15
ml de disolución de hexametáfosfato de sodio (7,0% de P_2O_5) y el pH
se ajustó a 9,0 con disolución de hidróxido de sodio 2,75 M. La sus-
10 pensión se agitó durante 16 horas y después se clarificó por paso
a través de un tamiz de 44 micras de abertura de malla. La suspen-
sión tamizada seleccionada que contenía 1200 gramos de dióxido de
titanio se diluyó hasta 220 g/l. La suspensión diluída se calentó
a 50°C y se agitó para asegurar un mezclado eficaz durante la pos-
terior adición de reactivo. El pH al final de esta etapa era de 8,9.
15 Se añadieron 77 ml de disolución de hexametáfosfato de sodio (7,0%
de P_2O_5) a una velocidad de 2,9 ml por minuto. Se añadieron 82 ml
de una disolución ácida mixta de sulfato de aluminio y ortosulfato
de zirconio (7,3% de Al_2O_3 y 7,3% de ZrO_2), a una velocidad de 4,1
ml por minuto, y después se mezcló durante 10 minutos. El pH al fi-
20 nal de esta etapa era de 1,8. Se añadieron 201 ml de disolución
cáustica de aluminato de sodio (9,0% de Al_2O_3 y 19,0% de Na_2O) a
una velocidad de 10 ml por minuto. La temperatura se aumentó hasta
60°C y la suspensión se agitó durante 10 minutos. Al final de es-
ta etapa el pH era de 10,8. El pH de la suspensión se redujo a 7,0
25 con ácido sulfúrico al 10% durante 15 minutos, y se mantuvo a este
pH durante 30 minutos.

El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración.
La torta del filtro se lavó dos veces con 1 litro de agua destilada,
se puso de nuevo en suspensión en agua destilada, se filtró otra vez
30 y se lavó dos veces con 1 litro de agua destilada, se secó durante

1 16 horas a 105°C, y después se molió con energía hidráulica en un
micronizador de vapor de 20,3 cm.

Ejemplo 7

5 Una muestra de 1500 gramos de pigmento de base de dióxido
de titanio rutilo del procedimiento del "cloruro" se puso en suspen-
sión en 3385 ml de agua destilada. El pH de la suspensión se ajustó
a 9 con disolución de hidróxido de sodio 2,75 N, y se añadieron
15 ml de disolución de hexametáfosfato de sodio (7,0% de P₂O₅). La
suspensión se agitó durante 16 horas y después se tamizó haciéndola
10 pasar a través de un tamiz de 44 micras de abertura de malla. La
suspensión tamizada seleccionada que contenía 1200 gramos de dióxi-
do de titanio se diluyó hasta 220 g/l con agua destilada, se agitó
para asegurar un mezclado eficaz durante las posteriores adiciones
de reactivo, y se calentó a 50°C. El pH en esta etapa era de 8,9.

15 Se añadieron 77 ml de disolución de hexametáfosfato de
sodio (7,0% de P₂O₅) a una velocidad de 2,6 ml por minuto, y se mez-
claron durante 10 minutos. El pH en esta etapa era de 9,1. Se aña-
dieron 164 ml de una disolución ácida mixta de sulfato de aluminio
y ortosulfato de zirconio (7,3% de Al₂O₃ y 7,3% de ZrO₂) a una velo-
20 cidad de 8,2 ml por minuto y se mezcló durante 10 minutos. El pH en
esta etapa era de 1,8. Se añadieron 201 ml de disolución cáustica
de aluminato de sodio (8,95% de Al₂O₃ y 18,9% de Na₂O) a una veloci-
dad de 10 ml por minuto, la temperatura se elevó hasta 60°C y se
agitó durante 15 minutos. El pH al final de esta etapa era de 7,7.

25 El dióxido de titanio tratado se recuperó por filtración.
La torta del filtro se lavó dos veces con agua destilada, se puso
otra vez en suspensión en agua destilada, se filtró de nuevo y se
lavó otra vez dos veces con agua destilada. Se añadieron a la tor-
ta del filtro 7,3 ml de una disolución acuosa de trimetilolpropano
30 (66% de T.M.P.), se secó durante 16 horas a 105°C, y después se mo-

1 lió con energía hidráulica en un micronizador de vapor de 20,3 cm.

Los pigmentos obtenidos en los Ejemplos 5, 6 y 7 se sometieron a ensayo como se ha descrito en el Ejemplo 1, y los resultados se muestran en las Tablas 7 y 8 que siguen. Se usó un Control 4 adicional, que era un pigmento del proceso del "cloruro" recubierto con 0,5% de P_2O_5 , 4,0% de Al_2O_3 y 2,0% de SiO_2 en peso, con relación al peso de pigmento.

TABLA 7

Ejemplo	Brillo de estufado		Opacidad
	120°C	180°C	
5	75,0	17,0	517,0
6	71,0	12,0	513,5
7	76,0	19,0	513,5
Testigo 4	73,0	7,0	507,0
Testigo 3			513,5

TABLA 8

Duración al cabo de un tiempo (horas)

Ejemplo	Ensayo	0	250	500	750	1000	1250	1500	1750
5	GR	82	57	57	38	27	15	10	-
	CR	10	9	9	9	9	7	6	5
6	GR	79	69	60	38	25	15	11	-
	CR	10	9	9	9	9	6	5	4
7	GR	76	67	57	40	26	16	13	-
	CR	10	9	9	9	9	8	6	5
Testigo 1	GR	79	73	62	28	19	10	7	-
	CR	10	9	9	9	9	6	5	5
Testigo 4	GR	82	50	53	19	11	4	2	-
	CR	10	9	9	9	8	5	3	3

REIVINDICACIONES

5

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de pigmento de dióxido de titanio, que comprende las operaciones de (1) preparar dióxido de titanio por el proceso del sulfato o por la oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio, (2) tomar el dióxido de titanio así obtenido en forma de la descarga del calcinador o la descarga del reactor y dispersar el dióxido de titanio en agua en presencia de un dispersante que es de 0,1% a 0,3% en peso de monoisopropanolamina, un fosfato soluble en agua en una cantidad de 0,05% en peso, expresado como P_2O_5 , o una mezcla de los mismos, o un silicato soluble en agua en una cantidad de 0,1% a 0,5% en peso, expresado como SiO_2 , o una mezcla de los mismos (3) añadir a la dispersión acuosa así formada un fosfato soluble en agua en una cantidad de 0,05% a 1% en peso, expresado como P_2O_5 , cuando el agente dispersante no es únicamente un fosfato, (4) añadir a la dispersión un compuesto ácido de zirconio hidrolizable y soluble en agua en una cantidad de 0,2% a 2,5% en peso, expresado como ZrO_2 , un compuesto ácido de aluminio hidrolizable y soluble en agua en una cantidad de 0,2% a 2,5% en peso, expresado como Al_2O_3 , un compuesto de silicio soluble en

30

1 agua en una cantidad de 0% a 1% en peso, expresado como
SiO₂, y un compuesto alcalino de aluminio hidrolizable y so-
luble en agua en una cantidad de 0,5% a 2,5% en peso, expre-
sado como Al₂O₃, (5) ajustar el pH de la dispersión, si es
5 necesario, a un valor de 5,6 a 8,5, y (6) recuperar el pig-
mento tratado a partir de la dispersión, basándose todos los
porcentajes en peso en el peso de dióxido de titanio en la
dispersión acuosa.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
10 1ª, en el que el dióxido de titanio a tratar es un dióxido
de titanio calcinado.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que el dióxido de titanio a tratar es un dióxido
de titanio pirogénico.

15 4ª.- Un procedimiento según las reivindicacio-
nes 2ª ó 3ª, en el que el dióxido de titanio a tratar contie-
ne de 0,1% a 0,5% en peso de Al₂O₃, con respecto al peso de
TiO₂.

20 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, en el que el dióxido de titanio
es dióxido de titanio rutilo que contiene al menos 95% en pe-
so de su contenido de TiO₂ en la forma de rutilo.

25 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, en el que el fosfato soluble en
agua es una sal soluble en agua de ácido fosfórico.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación
6ª, en el que el fosfato es un dihidrogenofosfato de metal
alcalino.

30 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el fosfato soluble en

1 agua es un fosfato polímero.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el fosfato es hexametafosfato de sodio.

5 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto ácido de zirconio hidrolizable y soluble en agua es una sal de zirconio.

10 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto ácido hidrolizable soluble en agua se añade en una cantidad equivalente a 0,25% a 0,75% en peso de ZrO_2 .

15 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto ácido de aluminio hidrolizable y soluble en agua se añade en una cantidad de desde 0,5% en peso a 1,5% en peso expresado como Al_2O_3 .

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que el compuesto ácido de aluminio es sulfato de aluminio.

20 14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden compuestos ácidos de zirconio y de aluminio a la dispersión acuosa, en forma de disolución acuosa mixta.

25 15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto alcalino de aluminio hidrolizable y soluble en agua se añade a la dispersión acuosa en una cantidad de desde 1,0% a 1,5% en peso, expresado como Al_2O_3 .

30 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 15ª, en el que el compuesto alcalino de aluminio es un alumi-

1 nato de metal alcalino.

17^a.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO.

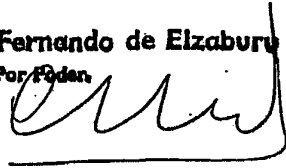
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidos hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

MADRID, 29. JUL. 1977

10

P.A. **Fernando de Elzaburu**
Por Poder



15

20

25

30

33