

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

20 DIC. 1978

ES

11

471262

A1



ESPAÑA

Concedido al Registro de acuerdo con la Ley de Patentes en la presentación de la memoria y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION

29 JUN. 1978

PATENTE DE INVENCION

471.262

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 27 29 496.8	30 de Junio de 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09c	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN PIGMENTO DE DIOXIDO DE TITANIO		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Peter Woditsch Eckhard Bayer		
Peter Panek Heribert Stütgens		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

La mayoría de los terrenos donde se emplean pigmentos de TiO_2 exigen alta estabilidad a la luz y a los agentes atmosféricos. Se han intentado satisfacer estas exigencias sometiendo los pigmentos a una estabilización del latex y también a un tratamiento
5 ulterior con aluminio-titanio-circonio y/o con óxidos de silicón o hidratos de óxido o bien fosfatos de óxido. En relación con esto también es conocido el tratar los pigmentos de TiO_2 con un compuesto de metal de transición, tal como óxidos de vanadio. La patente británica nº 501 805 describe un procedimiento para la obtención de pigmentos de
10 TiO_2 para pigmentar materiales sintéticos en el que al pigmento de TiO_2 se le aplican pequeñas cantidades de un compuesto de vanadio, preferentemente en forma de una solución acuosa, seguido de un secado para evitar que el pigmento amarillee.

Los pigmentos resultantes son especialmente adecuados para su uso en la producción de rayón.
15

La publicación alemana DOS nº 2 407 429 describe un procedimiento para la obtención de pigmentos de TiO_2 de estructura anatasa que, debido a su estabilidad a la luz, se pueden emplear para matizar las fibras químicas. En este proceso a la suspensión de TiO_2
20 se le agrega un compuesto de vanadio soluble en agua, por ejemplo, NH_4VO_3 , seguido de la precipitación de óxido de vanadio. El secado se efectúa a una temperatura por debajo de $300^{\circ}C$. Según la patente US nº 2 062 137 TiO_2 se mezcla con compuestos de vanadio y la mezcla resultante se calcina a temperaturas de $800^{\circ}C$.

Los procesos conocidos tienen la desventaja de que los pigmentos obtenidos muestran una blancura reducida.
25

La presente invención pone a disposición un procedimiento para la obtención de pigmentos de dióxido de titanio estables a la luz y a los agentes atmosféricos por revestimiento del pigmento
30 con compuestos de vanadio en suspensión acuosa, filtración, en caso da-

do lavado y después secado del pigmento ulteriormente tratado caracterizado porque sobre el pigmento se precipitan vanadatos incoloros de zinc, magnesio, calcio, estroncio y/o bario a un valor pH superior a 7 en cantidades de aproximadamente un 0,01 hasta 5 % en peso, calculado como V_2O_5 , basado en el TiO_2 .

Sorprendentemente se ha descubierto que se puede lograr un óptimo de estabilidad a la luz y a los agentes atmosféricos, sin reducir su blancura, efectuando el tratamiento ulterior con compuestos especiales del vanadio bajo condiciones de procedimiento muy específicas. Lo esencial es aquí mantener un margen pH alcalino durante el tratamiento ulterior y que se ha de mantener no solo durante la precipitación del vanadio, sino también durante el subsiguiente tratamiento, tal como filtrado, lavado y secado.

El procedimiento de la presente invención es eminentemente adecuado tanto para la estabilización a la luz como también para la estabilización a los agentes atmosféricos y se puede acoplar a cualquier tratamiento ulterior aplicado normalmente al TiO_2 . Los niveles de estabilización que exceden el nivel obtenido por el tratamiento conocido se logra irrespectivamente de si el recubrimiento de los pigmentos de TiO_2 se efectua con óxidos y/o hidratos de óxido y/o fosfatos de titanio, silicona, aluminio, circonio, etc. antes o después de la precipitación del vanadato. El procedimiento de la presente invención es asimismo adxcuado para el tratamiento ulterior de anatasa y rutilo.

El orden bajo el cual se agregan las soluciones de vanadato y las correspondientes sales de zinc o los metales alcalinotérreos, no es crítico, ni tampoco la cantidad de cationes necesarios para la precipitación. El especialmente preferente emplear un exceso de cationes para la precipitación con objeto de precipitar los vanadatos lo mas completamente posible. La proporción molar entre los io-

nes alcalino-terreos e iones vanadato se puede encontrar en la zona entre 0,5 y 15, teniendo preferencia una proporción de 1 a 5.

Vanadatos adecuados son, por ejemplo, los vanadatos de amonio, sodio o potasio, de los cuales se precipitan los correspondientes vanadatos sustancialmente insolubles mediante iones de alcali térreo o de zinc. Tiene especial preferencia precipitar los vanadatos expresado como V_2O_5 , en cantidades de un 0,05 hasta 0,5 % en peso, referido al TiO_2 .

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

Ejemplo 1

2,4 kg de un pigmento de TiO_2 , molturado según Raymond, se suspenden en 7,2 litros de agua y se calienta a $60^{\circ}C$. A continuación se efectúa la adición sucesiva de un 1 % de TiO_2 en forma de solución de $TiOSO_4$, un 0,8 % de SiO_2 , en forma de solución de silicato sódico y un 2,2 % de Al_2O_3 en forma de solución de sulfato de aluminio. El pH se ajusta a 7,5, después de lo cual se le agregan a la suspensión 4,6 g de NH_4VO_3 , disueltos en 600 cc de agua, lo que corresponde a un contenido en V_2O_5 de un 0,15 %, referido al pigmento. Después de la adición del vanadato, 43,3 g de $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$ se disuelven en 100 cc de agua y se agrega a la suspensión del pigmento junto con 27 cc de solución al 50 % de hidróxido sódico, elevándose el pH de 7,4 a 9,5. El pigmento de TiO_2 tratado ulteriormente se separa por filtración, se lava, se seca y se moltura en un molino de chorro de vapor.

Los valores de ensayo figuran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Como comparación se efectúa el mismo tratamiento descrito en el ejemplo 1 en el mismo dióxido de titanio de partida, pero

sin la precipitación del Ca-vanadato después de terminar el revestimiento con un 1 % de TiO_2 , un 0,8 % de SiO_2 y un 2,2 % de Al_2O_3 .

Ambos pigmentos se comprobaron como sigue con respecto a color, claridad y estabilidad a los agentes atmosféricos:

5 El color y la claridad se determinaron se determinaron según el ensayo especificado en DIN 55980, según el cual el pigmento se incorpora en un aglutinante y los valores de color standard X, Y y Z de las muestras se determinan en varios puntos mediante un comprobador Elrepho. El intervalo de color y la diferencia de claridad
10 de un pigmento comparativo se calcula de los valores de color standard mediante un proceso para la determinación sensitométrica aproximada de la diferencia de color basado en DIN 6174 (standard preliminar).

La estabilidad a los agentes atmosféricos se comprueba incorporando los pigmentos en un aglutinante de laca a base de resina alquídica con una concentración en volumen del pigmento de un 15%.
Después de dispersar en un molino planetario la laca se aplica sobre láminas de aluminio y, después de un envejecimiento de como mínimo 8 días, se comprueba en el Weatherometer siendo el ciclo de pulverización-secado de 3 de 17 minutos. El comportamiento al entizamiento de las películas de laca se determina según el método de Kempf DIN 53159.
De los tiempos de tratamiento hasta el grado de entizamiento 1 (comienzo del entizamiento X 1) y del tiempo hasta el grado de entizamiento 5 (fuerte entizamiento) X 5 se calcula una nota de entizamiento
25 mediante comparación con un pigmento standard que tiene tiempos S 1 y S 5 hasta los grados de entizamiento 1 y 5 respectivamente, conforma a la siguiente relación:

$$N = \frac{X 1}{S 1} + \frac{X 5}{S 5} \cdot \frac{100}{2}$$

Contra mayor sea el valor de N, mas estable es el pig

mento. Los valores correspondientes se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

El pigmento de TiO_2 del ejemplo 1 se trata ulteriormente en igual forma como en el ejemplo 1, excepto que para la precipitación se emplea un 0,6 % de V_2O_5 en forma de solución de vanadato.

La comprobación se efectúa como en el ejemplo 2 y conduce a los resultados que figuran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

El TiO_2 empleado en los ejemplos anteriores se trató según el ejemplo 3 de la publicación alemana DOS 2 407 429, con un 0,15 % de V_2O_5 en forma de solución de NH_4VO_3 y el valor pH se ajustó a 8,5 mediante adición de solución de Na_2CO_3 . El pigmento sirvió como comparación y se comprobó respecto a su blancura según el ejemplo 2. Como la muestra ya mostraba un tinte claramente amarillo, no se comprobó en el Weatherometer.

Los pigmentos de TiO_2 -rutilo obtenidos según los ejemplos 1 a 4 dieron los siguientes resultados:

T a b l a 1

	Nota de entizamiento	Tonalidad de color de muestras blancas Tendencia de color	Claridad
20	Ejemplo 1	125	Ninguna tendencia de color -0,1
	Ejemplo 2	100	Referencia 0,0
25	Ejemplo 3	134	Ninguna tendencia de color -0,6
	Ejemplo 4 (comparación)	sin determinar	0,6 amarillo -0,3

Los valores señalados en la Tabla 1 demuestran claramente las ventajas logradas mediante el procedimiento de la presente invención para revestir pigmentos de TiO_2 con Ca-vanadato incoloro. Hasta con una precipitación de un 0,6 % de V_2O_5 como vanadato de calcio en presencia de TiO_2 se obtienen pigmentos que, después de una molturación al chorro de vapor no muestran ninguna tendencia a amarillo y, por lo tanto, son muy superiores a los pigmentos de TiO_2 tratados con un 0,15 % de V_2O_5 según la publicación alemana DOS 2 407 429. En cualquiera de los casos su estabilidad a los agentes atmosféricos es mayor que la de los pigmentos de dióxido de titanio revestidos de SiO_2 y Al_2O_3 en un 25 % (Ejemplo 1) y un 34 % (Ejemplo 3).

Ejemplo 5

TiO_2 se trata en igual forma como en el ejemplo 1 excepto que el ulterior tratamiento después de la precipitación de SiO_2 y Al_2O_3 se efectúa mediante adición de un 0,1 % de V_2O_5 en forma de vanadato de NH_4 y, después de la adición de dos veces la cantidad molar de $CaCl_2$, el pH se elevó mediante adición de NH_3 para precipitar Ca-vanadato sobre el TiO_2 ulteriormente tratado. La comprobación se efectuó mediante comparación con el correspondiente pigmento según el ejemplo 1 que no había sido tratado con vanadio y demostró una considerable estabilización a los agentes atmosféricos sin ningun deterioro del color (Tabla 2)

Ejemplo 6

Un pigmento de TiO_2 se mezcló con un 1 % de TiO_2 como solución de $TiOSO_4$ y el pH se ajustó a 10 con lejía sódica. Con este pH de 10 se efectuó la precipitación de un 0,15 % de V_2O_5 mediante adición simultánea de NH_4VO_4 y Ca_2Cl , ambos en solución en una proporción molar de 1:5. A continuación se agregaron un 2 %, calculado sobre

el pigmento, de SiO_2 en forma de solución de silicato (360 g de SiO_2 por litro) y un 2,2 % de Al_2O_3 se precipitaron por adición de solución de sulfato de Al y lejía sódica. El pH final de esta muestra era de 7,5. La comprobación se efectuó según el ejemplo 2. Los resultados se mencionan en la Figura 2 y no muestran ninguna variación de color en relación con la muestra comparativa sin precipitación de Ca-vanadato, a pesar una clara mejora en la estabilidad a los agentes atmosféricos.

Ejemplo 7

Para demostrar la influencia decisiva del pH se efectúa en igual forma como en el ejemplo 6 un tratamiento con un 1 % de TiO_2 , un 0,15 % de V_2O_5 en forma de Ca-vanadato y un 0,8 % de SiO_2 además de un 2,2 % de Al_2O_3 , excepto que el valor pH bajo a 5 durante la precipitación del Al_2O_3 . El TiO_2 así tratado mostró, después de moliturar al chorro de vapor, un intenso coloreamiento amarillo y ya no se podía emplear como pigmento blanco.

Ejemplo 8

El tratamiento ulterior del TiO_2 con un vanadato incoloro después de la precipitación del TiO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 se efectúa con las mismas cantidades y en igual forma como en el ejemplo 1, excepto que la solución de CaCl_2 se substituyó por la misma cantidad molar con una solución de cloruro de magnesio para precipitar un Mg-vanadato incoloro. Este ejemplo demuestra que el Ca-vanadato se puede substituir por Mg-vanadato y demuestra que también es posible emplear otros vanadatos alcalino-térreos incoloros para la estabilización contra los agentes atmosféricos sin pérdida de blancura. Los resultados del ensayo figuran en la Tabla 2.

Ejemplo 9

TiO₂ se trata ulteriormente en igual forma como en el ejemplo 1 excepto que un 5 % de V₂O₅ en forma de Ca-vanadato incoloro se precipita mediante adición de una solución de vanadato amónico correspondiente y un exceso 5-veces molar de solución de CaCl₂. La capa del tratamiento ulterior no afecta el comportamiento al filtrado de los pigmentos y conduce a un ligero amarilleamiento de 0,2 AN-unidades para tales cantidades de tratamiento ulteriores con V₂O₅. La claridad del pigmento revestido de Ca-vanadato con respecto al pigmento comparativo sin revestir con vanadato se mantuvo invariable. La estabilidad, determinada en el Weatherometer supera a la del pigmento comparativo en un 109 %.

T a b l a 2

Comprobación de los pigmentos respecto a la estabilidad a los agentes atmosféricos y grado de blancura

	Nota de entizamiento	Color	Claridad
Ejemplo 5 con Ca-vanadato	134	ninguna tendencia de color	-0,2
Ejemplo 5 sin Ca-vanadato	100	Referencia	0,0
Ejemplo 6	150	ninguna tendencia de color	+0,1
Ejemplo 7	sin determinar	1,5 amarillo	-0,3
Ejemplo 8 Mg-vanadato	104	ninguna tendencia de color	0,0
Ejemplo 9	209	0,2 amarillo	0,0

Ejemplo 10

30

2 kg de pigmento de TiO₂ molido según Raymond se

suspenden en 6 litros de agua, seguido de la adición de un 1,5 % de Al_2O_3 en forma de una solución básica de nitrato de aluminio y la adición de un 5 % de solución de hidróxido sódico hasta un pH de 6,6. A un pH de 5,5 se efectúa entonces la adición de un 1,4 % de P_2O_5 y un 1,0 % de Al_2O_3 , respectivamente en forma de Na_2HPO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en solución. Después de ajustar el pH a 7,5 mediante adición de hidróxido sódico se le añaden a la suspensión 200 cc de una solución de NH_4 -vanadato en agua conteniendo 15 g de V_2O_5 por litro, correspondiente a un contenido de un 0,15 % de V_2O_5 basado en el pigmento, seguido de la adición de 36,75 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disueltos en 100 cc de agua, junto con 25 cc de solución al 50 % de hidróxido sódico, correspondiente a una proporción Ca:V de 4:1. Al final del tratamiento ulterior tenía la suspensión un pH de 9,5. El pigmento tratado ulteriormente se separó por filtración, se lavó, secó a 150°C y se molturó en un molino de chorro de vapor. Los valores de comprobación del producto figuran en la Tabla 3.

Ejemplo 11

Como comparación, el tratamiento ulterior descrito en el ejemplo 10 se efectuó en igual forma con el mismo pigmento, pero con la diferencia de que la precipitación de un 1,4 % de P_2O_5 y un 1,0 % de Al_2O_3 no fué seguida de la precipitación de Ca-vanadato. Ambos pigmentos se comprobaron con respecto a color y claridad según el ejemplo 2. Adicionalmente se comprobó la estabilidad a la luz en papeles laminados como sigue:

Para ello un papel en bruto se preparó en una formadora de hojas de papel de trabajo discontinuo (fabricada por la Fa. Haage, Mülheim/Ruhr) de 2,72 g de pigmento, 270 cc de suspensión de pulpa de sulfito (10 g/l de pulpa, 4 % de agente de retención, calculado sobre la pulpa) y agua potable filtrada (contenido en pigmento del

papel en bruto después de encenizar 23 - 27 %). Tiras de este papel en bruto se impregnan con solución acuosa al 50 % de resina de melamina y, después de secar, se prensan entre dos placas de acero durante 7 minutos a 150°C bajo una presión de 7 tons. El valor de remisión (Ry) de los laminados así obtenidos se miden con un aparato Elrepho antes y después de una exposición (4 h, lámparas Ultravitalux, disco rotativo), dando un valor $\Delta Ry (1)$. El cociente $\frac{\Delta Ry (1)}{\Delta Ry (2)}$, donde $\Delta Ry (2)$ corresponde a la diferencia en la Y-remisión antes y después de la exposición de un pigmento standard) es una medida de la estabilidad a la luz del pigmento ensayado. Valores α inferiores a 1 significan que el pigmento comprobado tiene una mayor estabilidad a la luz que el pigmento standard, mientras valores superiores a 1 significan que la estabilidad a la luz del pigmento standard no ha sido alcanzada.

15 Ejemplo 12

El pigmento de dióxido de titanio empleado en los ejemplos 10 y 11 se trató ulteriormente con un 1,5 % de Al_2O_3 en forma de solución de aluminato sódico seguido de un ajuste del pH a 6,6 mediante adición de ácido sulfúrico, y después, conforma al ejemplo 10, con un 1,4 % de P_2O_5 y un 1,0 % de Al_2O_3 , respectivamente en forma de solución de Na_2HPO_4 y $Al_2(SO_4)_3$, a un pH de 5,3. Después de haber ajustado el pH a 7,5 mediante adición de hidróxido sódico a la suspensión se le agregan 66,7 cc de solución de NH_4 -vanadato en agua conteniendo 15 g de V_2O_5 por litro, lo que corresponde a un 0,05 % de V_2O_5 , basado en el pigmento, seguido de la adición de 12,3 g de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ disueltos en agua, lo que corresponde a una proporción de Ca:V de 4:1. Al terminar el tratamiento ulterior la suspensión tenía un valor pH de 7,5. El pigmento tratado ulteriormente se separó por filtración, se lavó, se secó durante 18 horas a 150°C y se molturó en un molino de chorro de vapor. El producto se comprobó comparandole con

el correspondiente pigmento del ejemplo 11 que se había tratado con vanadio. El resultado del ensayo en la Tabla 3 muestra el considerable efecto estabilizador de la luz que se logra ya con pequeñas adiciones de vanadio sin deterioración del color.

5 Ejemplo 13

Para demostrar la influencia de las precipitaciones crecientes de vanadio sobre la estabilidad de la luz sin cambiar el color y con solo una reducida merma en la claridad del pigmento, el TiO_2 empleado en el ejemplo 12 se trató ulteriormente el igual forma como en ese ejemplo excepto que el Ca-vanadato se precipitó sobre el pigmento en una cantidad correspondiente a un 0,2 % de V_2O_5 . Se aprecia por la Tabla 3 que se logra una ulterior mejora en la estabilidad a la luz de aproximadamente un 10 % sobre el pigmento del Ejemplo 12 sin producirse ningún cambio de color y con una reducción de la claridad de solo 0,2 unidades.

15 T a b l a 3

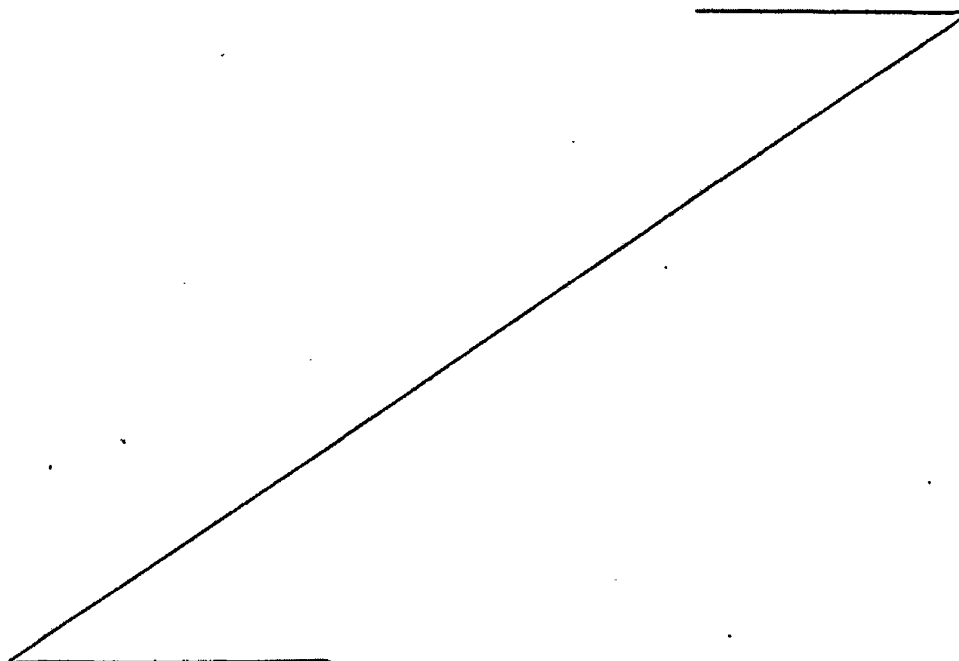
Comprobación de la estabilidad a la luz, color y claridad de los pigmentos

	Estabilidad a la luz	Tonalidad de color en muestras blancas		
		Tonalidad de color	Valor de referencia de claridad	
20	Ejemplo 10 con Ca-vanadato	0,37	ninguna tonalidad de color	0,0
25	Ejemplo 11	1,12	Referencia	0,0
	Ejemplo 12 con Ca-vanadato	0,76	ninguna tonalidad de color	0,0
	Ejemplo 13 con Ca-vanadato	0,68	"	-0,2
30	Ejemplo 14 con Zn-vanadato	0,67	0,2 amarillo	+0,1

Ejemplo 14

El tratamiento ulterior del pigmento empleado en los ejemplos 10 hasta 13 con un vanadato incoloro después de la precipitación de Al_2O_3 y Al-fosfato se efectúa en las mismas cantidades y en igual forma como en el ejemplo 12, excepto que la solución de $CaCl_2$ se sustituyó por 5 veces la cantidad molar de una solución de cloruro de zinc en agua para precipitar un Zn-vanadato incoloro. El producto obtenido se puede comparar en su estabilidad a la luz a un pigmento tratado ulteriormente con una cantidad correspondiente de V_2O_5 en forma de Ca-vanadato. Se observa además un ligero amarilleamiento (0,2 unidades AN) junto con un incremento del valor de claridad en 0,1 unidades (véase Tabla 3).

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente señaladas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de un pigmento de dióxido de titanio, estable a la luz y a los agentes atmosféricos, caracterizado porque sobre los pigmentos en suspensión acuosa se precipita un vanadato incoloro de como mínimo uno del zinc, magnesio, calcio, estroncio y bario, a un valor pH superior a 7 en aproximadamente una cantidad de un 0,01 hasta 5 % en peso, expresado como V_2O_5 referido al TiO_2 .

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realizan las ulteriores etapas de separación por filtración del pigmento, lavado y secado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pigmento, bien antes o después de la precipitación del vanadato, se recubre de como mínimo un óxido, hidrato de óxido o fosfato de titanio, silicona, aluminio o circonio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el vanadato se precipita en aproximadamente un 0,05 a 0,5 % en peso, incliyendo el procedimiento las ulteriores etapas de separación del pigmento por filtración, lavado y secado del mismo.

5.- Procedimiento para la obtención de un pigmento de dióxido de titanio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 29 JUN. 1978
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GOMEZ AGEDO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

