

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	⑪ 483.372	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	⑫ 14-8-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
P 28 35 880.7	16 de Agosto de 1978	Rep. Federal Alemana.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	④⑤ CLASIFICACION INTERNACIONAL	④⑥ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09C 1/36	

④④ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS DE DIOXIDO DE TITANIO.

④⑦ SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

④⑧ INVENTOR (ES)

④⑨ TITULAR (ES)

④⑩ REPRESENTANTE
Don José Miguel Gomez-Acebo y Pombo

Los pigmentos de dióxido de titanio tienen, debido a su índice de refracción y la elevada actividad óptica que esto implica (por ejemplo capacidad de dispersión, blanqueo y cubrimiento) una amplia aplicación como pigmentos blancos.

5. Su empleo para la obtención de pinturas, masas de recubrimiento de superficies, materiales sintéticos y otros materiales pigmentados, que están expuestos a los agentes atmosféricos, conduce sin embargo a unos productos que no son tan duraderos como sería de desear. Así, los pigmentos de TiO_2 dan ocasional-
10. mente origen a una lenta descomposición de los medios en los cuales se encuentran cuando se presenta, por ejemplo, una exposición a la luz ultravioleta, por ejemplo, a la luz solar. La lenta descomposición de los medios pigmentados se aprecia en una pérdida del brillo y en un encretamiento de los productos.
15. Ya se conocen procedimientos para evitar esta desventaja o como mínimo para reducirla considerablemente. Consisten en someter las partículas de pigmento, en estado bien disperso, a un tratamiento ulterior, después de la correspondiente molturación en seco y/o en húmedo así como, en caso dado, después de una
20. clasificación. Aquí es necesario un revestimiento de las partículas individuales ya que en caso contrario, durante la molturación final, por la desmenuzación de los aglomerados y/o agregados, quedan expuestas superficies sin tratar. Se conoce, por ejemplo, la estabilización de pigmentos de dióxido de titanio
25. contra los agentes atmosféricos mediante precipitación de óxidos de hidratos de la silicona y/o del aluminio a partir de un medio alcalino mediante adición de compuestos de silicio y/o aluminio de reacción alcalina a la suspensiones de pigmento bien dispersadas y lenta precipitación mediante modificación
30. del pH (por ejemplo patente US 2 885 366). El procedimiento

- permite la aplicación de capas de revestimiento densas y conduce así a pigmentos más estables, contra mayor se seleccione la cantidad de la sustancia de tratamiento ulterior inorgánica precipitada. Las propiedades ópticas de los pigmentos así tratados bajan, sin embargo, en forma indeseada ya que con la presencia de grandes cantidades de capas de revestimiento entran proporcionalmente en juego los índices de refracción de las sustancias de revestimiento, que muestran unos valores destacadamente inferiores que los del núcleo de bióxido de titanio.
5. Además se conoce por las patentes US 2 378 790 o bién 2 357 089 en lograr una mejor estabilización a los agentes atmosféricos por los pigmentos de bióxido de titanio si adicionalmente a la precipitación de los hidratos del óxido de silicio y/o de aluminio se realiza una precipitación de acuato de bióxido de titanio y/o de zirconio. Aquí se emplean como fuentes de bióxido de titanio o bién de zirconio las soluciones acuosas de los correspondientes sulfatos de metal y/o cloruros de metal. Su empleo implica sin embargo ciertas desventajas. Por una parte conduce la introducción de la solución de sal de titanio o bién de zirconio de reacción ácida en las suspensiones de pigmentos alcalinas en el lugar de entrada a una precipitación momentánea de hidrato de óxido de titanio o bién de zirconio con el resultado de que las partículas individuales del pigmento no son revestidas en la forma óptima deseada. Por otra parte implica
10. la adición de la soluciones fuertemente ácidas de la sal metálica en las suspensiones alcalinas de pigmento de bióxido de titanio en la neutralización o bién acidificación de las suspensiones una floculación de las partículas de pigmento que, bajo las condiciones de elaboración usuales, también al ajustar
15. a continuación las suspensiones de pigmentos a valores pH su-
- 20.
- 25.
- 30.

periores a 7,5, solo se pueden eliminar en forma total con grandes dificultades. Las ulteriores precipitaciones de los hidratos del óxido de silicio y/o del aluminio que en la suspensión de pigmento ajustada ácida se obtienen en forma porosa indeseada, revisten también al ajustar en forma alcalina la suspensión los floculados de pigmentos entonces presentes. En la micronización a continuación del producto final se rompen estos floculados de pigmentos dejando expuestas superficies de pigmento sin tratar, por lo que se obtienen pigmentos con una estabilidad al encretamiento y mantenimiento del brillo que no se han mejorado considerablemente.

El objeto de la presente invención es una mejora de la estabilidad al encretamiento y mantenimiento del brillo de los pigmentos de bióxido de titanio.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de pigmentos de bióxido de titanio con estabilidad al encretamiento y mantenimiento del brillo mejorados mediante revestimientos con óxidos y/o fosfatos del titanio, del zirconio, del aluminio y del silicio, que se caracteriza porque el zirconio se agrega en forma de complejos alcalinos de carbonatos de zirconio de los metales alcalinos o del amonio a una suspensión acuosa alcalina del pigmento y, mediante adición de compuestos disueltos del titanio y/o del aluminio y/o del silicio y/o del fósforo, se precipita lentamente.

El procedimiento de la presente invención permite la aplicación de precipitados homogéneos de la suspensión total del pigmento, por lo tanto no precipitaciones en los lugares de goteo de los productos químicos del tratamiento ulterior, de hidratos de óxido y/o fosfatos del zirconio, silicio,

titanio, y del aluminio sobre los pigmentos de dióxido de titanio.

A continuación se explican con más detalle formas de ejecución preferentes del procedimiento de la presente invención.

5. En una forma de ejecución se suspenden en agua pigmentos de dióxido de titanio, obtenidos arbitrariamente según el proceso de sulfato o de cloruro, en caso dado después de una molturación en seco, la suspensión obtenida se ajusta con lejía 10. sódica a un valor pH superior a 7,5 y, después de agregar agentes de dispersión auxiliares, en sí conocidos, tales como, por ejemplo, fosfatos de metal alcalino y/o alcanolaminas, en cantidades inferiores a un 1 % en peso, referido al dióxido de titanio, eventualmente a una molturación en húmedo y, en caso dado, 15. a una clasificación. A la suspensión alcalina del pigmento, en la que las partículas individuales de dióxido de titanio se encuentran en estado bien disperso y que tiene un contenido de dióxido de titanio de un 20 hasta un 25 % en peso, se agregan entonces lentamente 0,2 hasta 5 partes en peso de dióxido de 20. zirconio en forma de complejos alcalinos de carbonato de zirconio de los metales alcalinos o del amonium, después 0,5 hasta 10 partes en peso de dióxido de silicio en forma de una solución alcalina de silicato y, finalmente, 0,5 hasta 10 partes en peso de óxido de aluminio (todas las indicaciones de cantidad refe- 25. ridas al dióxido de titanio empleado) como solución de aluminato de metal alcalino y/o como solución de sulfato de aluminio. Mediante el empleo de solución de aluminato de metal alcalino y/o de sulfato de aluminio se puede guiar el proceso de manera que la suspensión muestre un valor pH de aproximadamente 7 cuando se hallan introducido en la suspensión las cantidades de 30.

5. productos químicos para el tratamiento ulterior deseadas para el revestimiento de las partículas de pigmento. En caso dado se puede realizar una corrección del pH con soluciones acuosas de reacción alcalina o ácida de compuestos de titanio, aluminio, silicio o fósforo. Después se aísla el pigmento, en la forma usual, por filtración y se elabora mediante lavado, secado y micronización, en caso dado en presencia de agentes auxiliares orgánicos para la dispersión.

10. Los depósitos densos y homogéneos de los hidratos de óxido y/o fosfatos arribas mencionados, que se pueden obtener conforme a la presente invención y que, en efecto, cubren la totalidad de las superficies de las partículas del pigmento, solo se pueden precipitar éster o bién en el marco alcalino e implican por lo tanto el uso de soluciones complejas de zirconio alcalinas. Según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener, también al emplear soluciones concentradas de sustancias de tratamiento ulterior, a temperaturas inferiores a 80°C y con tiempos de tratamiento ulterior razonables, unos pigmentos de dióxido de titanio altamente estables a los agentes atmosféricos y con un precio relativamente favorable. El procedimiento de la presente invención permite, además, la obtención de pigmentos de dióxido de titanio altamente estables a los agentes atmosféricos, también al emplear cantidades totales relativamente reducidas de sustancias de tratamiento ulterior inorgánicas, de manera que, a pesar de la aplicación de capas de revestimientos densas se mantiene ampliamente sin influenciar la actividad óptica de los pigmentos así tratados.

25. Las soluciones acuosas alcalinas de tratamiento ulterior de los complejos de carbonato de zirconio de los metales alcalinos o del amonio, que son adecuadas para la producción

30.

de pigmentos de dióxido de titanio resistentes a los agentes atmosféricos, se pueden obtener, por ejemplo, mediante introducción de soluciones de sulfato de zirconio en soluciones de metal alcalino o de carbonato de amonio. Así se pueden obtener,

5. por ejemplo, soluciones complejas de carbonato de zirconio con contenidos de 50 hasta 100 g de ZrO_2 por litro y valores pH de aproximadamente 9. Las soluciones acuosas, de reacción alcalina, de los compuestos de silicio muestran, por ejemplo, contenidos de 300 hasta 400 g/l de SiO_2 y 80 hasta 200 g de Na_2O

10. por litro, las soluciones acuosas de reacción alcalina de los compuestos de aluminio contenidos de 300 hasta 350 g de Al_2O_3 por litro y aproximadamente 1,5 moles de Na_2O por mol de Al_2O_3 . Además, para la neutralización, o bien para corregir el valor pH de la suspensión de pigmento se pueden emplear soluciones

15. arbitrarias de sales metálicas del titanio, silicio, aluminio o fósforo, tales como, por ejemplo, soluciones acuosas de sulfato de titanilo, tetracloruro de titanio, tetracloruro de silicio, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, ácido fosfórico o fosfatos de metal alcalino.

20. Las cantidades de hidratos de óxido y/o fosfatos del titanio, zirconio, aluminio y silicio precipitados se pueden mantener variables dentro de amplios límites. Con preferencia se obtienen según la presente invención pigmentos de dióxido de titanio altamente estables a los agentes atmosféricos al

25. agregar solución compleja alcalina de carbonato de zirconio de los metales alcalinos o del amonio en una cantidad de un 0,2 hasta 5 % en peso, calculado como ZrO_2 y referido al pigmento empleado, y precipitación adicional de 0,5 hasta 10 % en peso de SiO_2 y/o 0,5 hasta 10 % en peso de Al_2O_3 y/o 0,1 hasta

30. 5 % en peso de TiO_2 como óxidos, hidróxidos o fosfatos, en cada

caso referidos al pigmento empleado.

5. Para la comprobación de los pigmentos de dióxido de titanio obtenidos según la presente invención se incorporaron éstos en lacas y se determinó su encretamiento y brillo en dependencia de la duración de la exposición a los agentes atmosféricos. En detalle se procedió de la manera siguiente:

10. Los pigmentos se incorporaron en un aglutinante de laca a base de una resina alquídica con una concentración en volumen del pigmento de un 15 % y la laca se aplicó, después de su dispersión en un molino planetario, sobre chapas de aluminio envejecidas. Después de un envejecimiento mínimo de 8 días se expusieron las chapas en el Weatherometer a los agentes atmosféricos ascendiendo el ciclo de pulverización-secado de 3 a 17 minutos. Se siguió el comportamiento al encretamiento de las películas de laca a base del ensayo según Kempf DIN 15. 53159 (ASTM) y de los tiempos de exposición a los agentes atmosféricos hasta la etapa de encretamiento 1 (comienzo del encretamiento) X 1 y el tiempo de hasta la etapa de encretamiento 5 (fuerte encretamiento) X 5, así como de los datos comparativos para un pigmento standard S_1 y S_5 (tiempos hasta la etapa de encretamiento 1 o bien 5 para el pigmento standard) se calculó una nota de encretamiento conforme a la siguiente ecuación:

25.
$$N = \left(\frac{X_1}{S_1} + \frac{X_5}{S_5} \right) \times \frac{100}{2}$$

Contra mayor sea el valor encontrado para N más estable demuestra ser el pigmento contra las influencias de los agentes atmosféricos.

30. El brillo se midió en las mismas películas de laca:

con un medidor del brillo Multigloss bajo un ángulo de 20°. Como valor de medición para el mantenimiento del brillo sirvió el tiempo hasta que el brillo de la muestra había bajado a un 25 % del brillo máximo en comparación con el valor correspondiente para el pigmento standard.

El procedimiento de la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

5 kg de un pigmento de rutilo preparado por el proceso de cloruro se amasan bajo adición de lejías sódicas, metafosfatos sódico y una mezcla de mono- y diisopropanolamina, como agente auxiliar de dispersión, en agua desalada y se somete durante una hora a una molturación en un molino de perlas. Mediante ulterior adición de agua desalada se prepara una solución conteniendo un 20 % en peso de dióxido de titanio con un valor pH de 9, y para su tratamiento ulterior se calienta a 60°C.

Bajo fuerte agitación y manteniendo constante la temperatura se le agregó a la suspensión, según la presente invención, un 1 % en peso de ZrO_2 , referido al pigmento empleado, como solución acuosa de un complejo de carbonato de zirconio del amonium con un contenido de 50 g de ZrO_2/l y un pH de aproximadamente 9, en el transcurso de 15 minutos, y se siguió agitando durante 30 minutos. Aquí no varió el valor pH de la suspensión.

Después de haber introducido hidróxidos sódico concentrado en la suspensión en el transcurso de un periodo de 15 minutos, se agregó solución de silicato conteniendo 360 g de SiO_2/l en el transcurso de 60 minutos en una cantidad correspondiente a un 3,8 % en peso de SiO_2 , calculado sobre el pigmento, y a

continuación se agitó durante 90 minutos. El valor pH de la suspensión se encontraba entonces en 12. A continuación sigue la adición de una solución de sulfato de aluminio con un contenido de 106 g de Al_2O_3 /l en el transcurso de 180 minutos hasta

5. alcanzar la suspensión el valor pH 7, conforme a un precipitado de un 3,7 % en peso de Al_2O_3 , referido al pigmento empleado. Después de seguir agitando durante 60 minutos se filtra la suspensión y el pigmento aislado se lava repetidas veces en agua desalada, se seca durante 12 horas a 150° hasta $180^\circ C$ en un ar-

10. mario secador y a continuación se microniza en un molino de chorro de vapor.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Como comparación, el mismo pigmento de rutilo como en el ejemplo 1 se preparó como descrito en el ejemplo 1 para

15. su ulterior elaboración. El tratamiento ulterior se realizó como sigue:

Bajo fuerte agitación y manteniendo constante la temperatura se le agregó a la suspensión en el transcurso de 15 minutos un 1 % en peso de TiO_2 como solución de sulfato de tita-

20. nilo con un contenido de 250 g de TiO_2 /l referido al pigmento empleado, y se siguió agitando durante 30 minutos. El pH de la suspensión bajo a aproximadamente 1.

A esto siguió, en cada caso, referido al pigmento empleado, la adición de una cantidad de solución de silicato

25. sódico correspondiente a un 3,8 % en peso de SiO_2 con un contenido de 360 g de SiO_2 /l en el transcurso de 15 minutos seguido de un periodo de agitación ulterior de 60 minutos, ajuste del valor pH con lejía sódica a 7,0 en el transcurso de 15 minutos, adición de lejía sódica en el transcurso de 15 minutos con un

30. periodo de agitación ulterior de 60 minutos y adición de 4,1 %

5. en peso de Al_2O_3 de una solución acuosa de sulfato de aluminio con un contenido de 106 g de Al_2O_3 /l en el transcurso de 15 minutos. La adición de la lejía sódica se había calculado de manera que la suspensión del pigmento al final de la alimentación de la solución $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ presentase un valor de pH de aproximadamente 8. Después de un periodo de agitación ulterior de 120 minutos se filtró la solución y el pigmento aislado se elaboró como descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

10. El mismo pigmento de rutilo como en el ejemplo 1 y 2 se trató ulteriormente con las mismas cantidades de sustancia de tratamiento ulterior como descrito en el ejemplo 2, solo que en lugar de 1 % en peso de TiO_2 de una solución de sulfato de titanilo se precipitaron un 1 % en peso de ZrO_2 de una solución
15. de cloruro de zirconilo con un contenido de 100 g de ZrO_2 /l sobre el pigmento empleado. Por lo demás se realizaron las secuencias de precipitación, los tiempos de precipitación, los márgenes pH y los tiempos de agitación ulterior como indicado en el ejemplo 2.

20. Los aditivos correspondieron por lo tanto a 1 % de ZrO_2 , 3,8 % de SiO_2 y 4,1 % de Al_2O_3 , en cada caso referido al pigmento empleado. La elaboración del pigmento se efectuó como indicado en el ejemplo 1.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

25. El mismo pigmento de rutilo como en los ejemplos 1 hasta 3 se preparó, como descrito en el ejemplo 1, para su tratamiento ulterior.

30. Después de agregar lejía sódica concentrada se mezcló la suspensión de pigmento con una solución de silicato sódico correspondiente a una cantidad de un 3 % en peso de SiO_2

5. con un contenido de 360 g de SiO_2 /l durante el transcurso de 15 minutos y se siguió agitando durante 15 minutos. El valor pH de la suspensión era entonces de 12. Se efectuó a continuación la adición de una solución de sulfato de aluminio con un contenido de 106 g de Al_2O_3 /l en el transcurso de 60 minutos hasta alcanzar la suspensión el valor pH de 7, correspondiente a un precipitado de un 3 % en peso de Al_2O_3 , referido al pigmento empleado. Después de continuar la agitación durante 60 minutos se repitió la adición acabada de describir de los productos químicos de tratamiento ulterior en la misma secuencia sin aislar intermediariamente el pigmento previamente tratado, esto es, después de la adición de la lejía sódica de nuevo un 3 % en peso de SiO_2 como solución de silicato sódico y, a continuación, 2,5 % en peso de Al_2O_3 como solución de sulfato de aluminio hasta la reacción neutra. Después de un periodo de agitación ulterior durante 60 minutos se efectuó la elaboración del pigmento como descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

20. El mismo pigmento de rutilo como en los ejemplos anteriores se preparó conforme al ejemplo 1 para su tratamiento ulterior.

25. A la suspensión de pigmento de reacción alcalina se le agregaron, bajo fuerte agitación y manteniendo constante la temperatura, según la presente invención un 1 % en peso de ZrO_2 , referido al pigmento empleado, como solución acuosa de un complejo de carbonato de zirconio del sodio con un contenido de 71 g de ZrO_2 /l y un valor pH de 9 en el transcurso de 15 minutos y se siguió agitando durante un periodo de 30 minutos. El pH de la suspensión no varió.

30. Después de agregar lejía sódica concentrada en el

- transcurso de 15 minutos a la suspensión de pigmento se efectuó la adición de una solución de silicato correspondiente a un 3 % en peso de SiO_2 , referido al pigmento empleado, con un contenido de 360 g de $\text{SiO}_2/1$ en el transcurso de 60 minutos, seguido
5. de un periodo de agitación ulterior durante 90 minutos. El pH de la suspensión se encontraba entonces en 12. Se efectuó a continuación la adición de una solución de sulfato de aluminio con un contenido de 106 g de $\text{Al}_2\text{O}_3/1$ en el transcurso de 180 minutos hasta que la suspensión alcanzó un valor pH de 7, correspondiente
10. a un precipitado de un 3,7 % de Al_2O_3 , referido al pigmento empleado. Después de un periodo de agitación ulterior durante 60 minutos se elaboró el pigmento como descrito en el ejemplo 1.

- Los productos obtenidos según los ejemplos 1 hasta 5 se comprobaron, como arriba descrito, con respecto a su estabilidad al encretamiento y mantenimiento del brillo. Los resultados se han resumido en la tabla a continuación.
- 15.
- 20.

Tabla:

Ejemplo Nº	Tratamiento ulterior con	Nota de en- cretamiento N ¹)	Mantenimiento del brillo 2)
5.	1 1/2 % de ZrO ₂ de complejo de CO ₃ 3.8 % de SiO ₂ 3.7 % de Al ₂ O ₃	160	1.50
10.	2 1 % de TiO ₂ de solución de TiOSO ₄ 3.8 % de SiO ₂ 4.1 % de Al ₂ O ₃	112	1.14
15.	3 1 % de ZrO ₂ de solución de ZrOCl ₂ 3.8 % de SiO ₂ 4.1 % de Al ₂ O ₃	114	1.21
20.	4 3 % de SiO ₂ 3 % de Al ₂ O ₃ 3 % de SiO ₂ 2.5 % de Al ₂ O ₃	124	1.29
25.	5 1 % de ZrO ₂ de complejo de CO ₃ 3 % de SiO ₂ 3.7 % de Al ₂ O ₃	144	1.54
30.	1) $N = \frac{X_1}{S_1} \quad \frac{X_5}{S_5} \quad \frac{100}{2}$ 2) Muestra (tiempo hasta una caída del brillo a un 25% del brillo máximo) Standard (")		

Los resultados resumidos en la tabla se aprecia que los procedimientos de tratamiento ulterior en los cuales debido a la adición de soluciones salinas de reacción fuertemente ácida a la suspensión de pigmento alcalina se produce prematuramente una floculación del pigmento y donde no se presenta un precipitado homogéneo de las sustancias del tratamiento ulterior de la solución alcalina, con respecto a la estabilidad al encretamiento y mantenimiento del brillo, suministran productores peores (ejemplo 2) que los procedimientos de tratamiento ulterior en los cuales los pigmentos se rodean a partir de solución alcalina homogéneamente con capas densas de las sustancias de tratamiento ulterior y en los cuales la floculación del pigmento solo se presenta hacía finales del tratamiento ulterior (ejemplo 4).

Además se aprecia que mediante un tratamiento ulterior empleando soluciones de cloruro de zirconilo se logra una cierta mejora en la estabilidad al encretamiento y en el mantenimiento de brillo (ejemplo 3), si se procede según el esquema de precipitación del ejemplo 2. La mejora es, sin embargo, solo reducida, por lo que no está justificado ni el gasto técnico ni los costes para la solución de la sal de zirconilo.

Contrario a esto se logra sorprendentemente una clara mejora de la estabilidad al encretamiento y mantenimiento del brillo de los pigmentos de dióxido de titanio cuando, según la presente invención, suspensiones de pigmentos de dióxido de titanio alcalinas, conteniendo en caso dado agentes auxiliares de dispersión conocidos, en las cuales las partículas de pigmento se encuentran en estado bien disperso, se mezclan antes de la neutralización mediante compuestos de reacción ácida del titanio, aluminio, silicio o fósforo y, a través de la adición

de soluciones acuosas de reacción alcalina de un compuesto de silicio y/o de un compuesto de aluminio, lentamente con una solución acuosa de reacción alcalina de un complejo de carbonato de zirconio de los metales alcalinos o del amonio (ejemplos 1 y 5).

A continuación se mencionan ulteriores ejemplos para la realización del procedimiento de tratamiento ulterior según la presente invención.

Ejemplo 6

Un pigmento de rutilo obtenido según el procedimiento de sulfato se preparó como en el ejemplo 1 para el tratamiento ulterior.

A la suspensión de pigmento alcalina se le agregaron, bajo fuerte agitación, a 60 °C, un 1 % en peso de ZrO_2 , referido al pigmento empleado, como solución acuosa del complejo de carbonato de zirconio descrito en el ejemplo 5, en el transcurso de 15 minutos y se siguió agitando durante un periodo de 30 minutos. El pH de la suspensión se mantuvo aquí invariado.

Siguió entonces la adición de una cantidad correspondiente a un 3 % en peso de Al_2O_3 , referido al pigmento empleado, de una solución de aluminato sódico con un contenido de 340 g de Al_2O_3 /l durante un periodo de 30 minutos y un periodo de agitación ulterior de 60 minutos (pH aproximadamente 12) así como finalmente reajuste del valor pH a 7,5 con ácido sulfúrico al 15 % en el transcurso de 180 minutos.

La elaboración del pigmento se efectuó según el ejemplo 1.

Ejemplo 7

Un pigmento de rutilo obtenido por el proceso de sulfato se preparó como en el ejemplo 1 para el tratamiento ul-

terior.

5. A la suspensión alcalina del pigmento se le agregó bajo fuerte agitación a 60°C un 1 % en peso de ZrO_2 , referido al pigmento empleado, como solución acuosa del complejo de carbonato de zirconio descrito en el ejemplo 5, en el transcurso de 15 minutos y se siguió agitando durante un periodo de 30 minutos. El pH de la suspensión se mantuvo invariado. Después de esto se efectuó la adición de un 2,5 % en peso de SiO_2 , referido al pigmento empleado, como solución de silicato con 360
10. g de $SiO_2/1$ en el transcurso de 15 minutos seguido de un periodo de agitación ulterior a 60 minutos, de un 2,5 % en peso de Al_2O_3 , referido al pigmento empleado, como solución de aluminato sódico con 340 g de $Al_2O_3/1$ en el transcurso de 90 minutos y un periodo de agitación ulterior de 60 minutos, así como de
15. un 1 % en peso de P_2O_5 en una solución al 10 % de ácido fosfórico y un 1 % en peso de TiO_2 , en cada caso referido al pigmento empleado, en forma de una solución acuosa de $TiCl_4$ con 165 g de $TiO_2/1$ conjuntamente en el transcurso de 60 minutos. Después de un periodo de agitación de 60 minutos se elaboró
20. el pigmento conforme al ejemplo 1.

Los pigmentos preparados según los ejemplos 6 y 7 muestran una buena estabilidad al encretamiento y un buen mantenimiento del brillo.

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

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de dióxido de titanio con estabilidad mejorada al entizamiento y mantenimiento del brillo mediante un revestimiento con óxidos y/o fosfatos del titanio, zirconio, aluminio y silicio, caracterizado porque el zirconio se agrega en forma de complejos alcalinos de carbonatos de zirconio de los metales alcalinos o del amonio a una suspensión acuosa alcalina del pigmento y, mediante adición de compuestos disueltos del titanio y/o del aluminio y/o del silicio y/o del fósforo, se precipita lentamente.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa compleja de carbonato de zirconio se agrega con un valor pH superior a 7, preferentemente superior a 8,5, en cantidades de un 0,2 hasta un 5 % en peso, calculado como ZrO_2 y referido al pigmento empleado.

20. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se precipita un 0,5 hasta 10 % en peso de SiO_2 y/o un 0,5 hasta 10 % en peso de Al_2O_3 , en cada caso referido al pigmento de dióxido de titanio empleado, como óxido, hidróxido y/o fosfato.

25. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque se precipita un 0,1 hasta 5 % en peso, referido al pigmento empleado, como óxido, hidróxido y/o fosfato.

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

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1970

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. M. GOMEZ ACEBS Y POMBO
D. P. Firmada J. Suarez Diaz

