(19) REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

(11) N.º de publicación: ES 2 019 934

(51) Int. Cl.[5]: C09C 1/36

C09C 3/06

(12) TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA B3

(86) Número de solicitud europea: 87303682.6

(86) Fecha de presentación : 27.04.87

(87) Número de publicación de la solicitud: 0 245 984

(87) Fecha de publicación de la solicitud: 19.11.87

(54) Título: **Pigmento de dióxido de titanio revestido de sílice modificado con óxido de boro.**

(30) Prioridad: 30.04.86 US 857324

(45) Fecha de la publicación de la mención BOPI: 16.07.91

(45) Fecha de la publicación del folleto de patente: 16.07.91

(73) Titular/es:
E.I. Du Pont de Nemours and Company
1007 Market Street
Wilmington Delaware 19898, US

(72) Inventor/es: Jacobson, Howard Wayne

(74) Agente: Herrero Antolín, Julio

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Dpto. INFORMACION TECNOLOGICA
REPROGRAFIA
Panamá, 1 - Madrid 28071

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Registro de la Propiedad Industrial. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

N 30917

DESCRIPCION

Esta invención se refiere en general a partículas de TiO_2 revestidas para uso como pigmentos y concretamente a partículas de TiO_2 con revestimientos de sílice densificada.

El TiO_2 tiene un elevado índice de refracción para su densidad, que hace de él un pigmento superior para uso en revestimientos, por ejemplo pinturas. Sin embargo, el TiO_2 es fotoactivo; la exposición a la radiación ultravioleta genera radicales libres sobre la superficie de las partículas de TiO_2. Por lo tanto, cuando se emplea un pigmento de TiO_2 en una pintura expuesta a la luz del sol, se generan radicales libres que pueden migrar al componente formador de película de la pintura, produciendo la degradación o el fallo del revestimiento.

Por lo tanto, es conveniente reducir al mínimo la migración de radicales libres y es conveniente para obtener pigmentos estables y sólidos a la vez para utilizarlos como revestimientos. Una solución ampliamente aplicada al problema de comunicar solidez a la luz consiste en revestir las partículas de TiO_2 con una capa de sílice densificada. Las siguientes referencias de patentes describen técnicas convencionales de densificación de revestimientos de sílice.

Werner, Patente Estadounidense 3.437.502, describe un pigmento de TiO_2 de gran opacidad y dispersabilidad, que se obtiene por aplicación de un revestimiento denso de sílice a TiO_2, seguido de una capa final de alúmina. El revestimiento de sílice se aplica aumentando el pH de una suspensión de partículas de TiO_2 hasta un valor superior a 7. Después se agrega a la suspensión una cantidad predeterminada de silicato sódico, produciéndose un aumento del pH de la suspensión hasta por encima de 8, generalmente por encima de 11. Después se reduce gradualmente el pH a lo largo de varias horas por adición de ácido diluído y las partículas resultantes recubiertas de sílice se endurecen a pH 6,0-7,5, a 60-100°C, durante 30 minutos a varias horas. Después el producto resultante se recubre de alúmina.

West, Patente Estadounidense 4.125.412, describe la preparación de pigmentos duraderos de TiO_2 por suspensión de partículas de TiO_2 revestidas de sílice a pH 9-10,5 mientras se mantiene la temperatura de la suspensión entre 80 y 100°C.

En la Solicitud de Patente Europea 73.340 se describe un método similar para revestir partículas de TiO_2 con sílice densa amorfa antes de aplicar una capa final de alúmina. La sílice se aplica por adición de un silicato soluble a una suspensión de TiO_2 a una temperatura de 85°C como mínimo y a un pH de 9,8 a 10,1. Después la suspensión se neutraliza en al menos tres etapas de neutralización por adición de ácido.

Común a las enseñanzas de las referencias anteriores es un requisito de temperaturas relativamente elevadas y gran alcalinidad durante la etapa de densificación de la sílice. Puede prepararse un pigmento blanco extraordinariamente sólido a la luz, para uso en sistemas de pintura, depositando de 4 a 6 % en peso de sílice densa amorfa sobre el pigmento de TiO_2 llamado rutilo. Para revestir el pigmento de TiO_2 de base con esta cantidad de sílice densa son necesarias varias horas a 85-90°C, durante las cuales se utilizan ácidos minerales para precipitar sílice a partir de Na_2SiO_3. Esta operación de revestimiento a temperatura elevada exige el uso de tanques de acero, ya que los tanques de fibra de vidrio más baratos no pueden ser utilizados a intervalos de temperatura de 85-90°C. Serían de gran interés para la industria de los pigmentos de TiO_2 métodos que proporcionaran revestimientos densos de más de un 4 % en peso de sílice a temperaturas más bajas, por ejemplo a 65-80°C, que permitieran el uso de tanques de fibra de vidrio.

Ahora se ha hallado que la co-deposición de B_2O_3 con SiO_2 proporciona revestimientos densos de sílice a temperaturas de procesado que permiten el uso de tanques de suspensión de fibra de vidrio. Los pigmentos conteniendo óxido de boro resultantes de este procedimiento son muy sólidos a la luz y presentan excelentes brillo y dispersabilidad.

Esta invención proporciona un pigmento constituído esencialmente por partículas de TiO_2 portadoras de un revestimiento que comprende SiO_2 y B_2O_3. En su aspecto de procedimiento, esta invención proporciona un procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 dotadas de revestimientos de sílice modificada con óxido de boro, que consiste en:

(a) preparar una suspensión acuosa de TiO_2 rutilo a una temperatura de 65°C a 90°C aproximadamente;

(b) ajustar el pH de la suspensión dentro de la región de 7 a 10,5;

(c) agregar una cantidad predeterminada de una solución que contiene Na_2SiO_3 y B_2O_3, bajo condiciones que mantengan en solución los iones de silicato y boro;

(d) reducir gradualmente el pH de la suspensión hasta 7,5-8,5 aproximadamente mediante la adición de un ácido, depositando con ello un revestimiento de sílice y óxido de boro y

(e) endurecer el pigmento revestido resultante a una temperatura comprendida aproximadamente entre 65°C y 90°C, durante un periodo de tiempo de 15 minutos como mínimo.

De acuerdo con esta invención, se co-deposita B_2O_3 con SiO_2 sobre partículas de TiO_2, proporcionando pigmentos duraderos y sólidos a la luz. Las partículas de TiO_2 que constituyen los pigmentos están dotadas de revestimientos densos de sílice pero son producidas a temperaturas considerablemente más bajas que las requeridas por otros procedimientos de densificación de sílice capaces de producir revestimientos de sílice densa superiores al 4 % en peso.

En la práctica, las capas de sílice/óxido de boro se co-depositan a partir de una solución de Na_2SiO_3 y $Na_2B_2O_4$. Un ensayo estándar de la solubilidad en ácido puede ser la medida de la eficacia de densificación del revestimiento. Además de aumentar la densificación del SiO_2 en presencia de B_2O_3, se consigue mejorar el brillo del pigmento.

El TiO_2 utilizado para preparar el pigmento de esta invención puede ser de la variedad convencional llamada rutilo, preparado por el proceso al cloruro o el proceso al sulfato.

DUP050449322

La cantidad de sílice o de sílice recubierta con una capa final de alúmina que llevan las partículas como revestimiento puede variar dependiendo fundamentalmente de la aplicación a que se destina el pigmento. Generalmente, los revestimientos de sílice constituyen del 2 al 10 % del peso total del pigmento y la capa final de alúmina, caso de estar presente, constituye del 0,5 al 5 % del peso total de las partículas. Preferiblemente, el revestimiento de sílice constituye' del 4 al 8 % del peso total de las partículas de pigmento. Preferiblemente, la capa final de alúmina, caso de hallarse presente, constituye del 1 al 4 % del peso total.

La cantidad de alúmina que llevan las partículas como revestimiento, expresada como porcentaje en pesó, se calcula determinando primero el contenido de alúmina del pigmento revestido por espectroscopía de plasma iónico. El contenido de alúmina del TiO_2 rutilo no revestido se determina de forma similar y el contenido de alúmina atribuible al revestimiento se determina calculando la diferencia entre los contenidos de alúmina del pigmento revestido y no revestido.

El pigmento de esta invención puede ser preparado a partir de una suspensión acuosa que contiene 200-450 gramos por litro de TiO_2. Esta suspensión se lleva a 6590°C y se mantiene a esa temperatura durante todo el proceso de preparación. La suspensión se ajusta a pH 7-10,5 y se añade una cantidad de solución conteniendo Na_2SiO_3 y $Na_2B_2O_4$, o de soluciones separadas de Na_2SiO_3 y $Na_2B_2O_4$, suficiente para proporcionar un revestimiento de la composición y peso deseados. Por adición de la solución o soluciones de Na_2SiO_3 y $Na_2B_2O_4$, el pH de la suspensión asciende hasta 11 aproximadamente. Generalmente, el pH de la suspensión debe ser mantenido por encima de 10 aproximadamente para mantener en solución los iones de silicato y boro.

Generalmente, el peso y la composición del revestimiento que se va a depositar estarán determinados por la composición de la solución madre de $Na_2SiO_3/Na_2B_2O_4$, por la cantidad agregada a la suspensión que contiene TiO_2 y por la cantidad de TiO_2 en suspensión. Para suspensiones de TiO_2 que contienen 400 g/l de TiO_2, deben agregarse alrededor de 40-50 ml de una solución acuosa madre que contenga 400 g de SiO_2 equivalente y 40 g de B_2O_3 equivalente por litro, por litro de suspensión de TiO_2 para proporcionar revestimientos que constituyan aproximadamente el 5% del peso del pigmento. Las composiciones de las soluciones de revestimiento pueden ser modificadas según convenga para producir variaciones en el peso y la composición de revestimiento.

Los revestimientos aplicados a las partículas de TiO_2 de acuerdo con esta invención pueden contener de 60 a 95% en peso de SiO_2 y de 0,5 a 30 % en peso de B_2O_3, calculado sobre el peso del revestimiento. Preferiblemente, los revestimientos contienen de 80 a 90 % en peso de SiO_2 y de 2 a 20 % en peso de B2O3.

Al agregar las soluciones de revestimiento, el pH de la suspensión de TiO_2 asciende hasta 10,5-11,5. Durante un periodo de 2 a 4 horas, se agrega una solución acuosa de HCl al 15% u otro ácido mineral para reducir gradualmente el pH de la suspensión hasta 8,0 aproximadamente. A medida que se añade ácido, se depositan SiO_2/B_2O_3 y se densifican sobre la superficie de las partículas de TiO_2. Después de que se ha agregado todo el ácido, el pigmento debe ser endurecido a 65-90°C durante 30 minutos.

Si se desea, puede precipitarse alúmina sobre las partículas de TiO_2 recubiertas de sílice/óxido de boro por adición de aluminato sódico suficiente a la suspensión, a una temperatura de 50 a 90°C aproximadamente, para proporcionar una concentración de alrededor de 2 a 8 % del peso de TiO_2. Se agrega ácido, normalmente sulfúrico o clorhídrico, al mismo tiempo para mantener el pH de la suspensión entre 6 y 9 a medida que precipita la alúmina. Una vez terminada la adición del aluminato, la suspensión se deja endurecer, con agitación continua, durante 15-30 minutos.

Después se separa el pigmento resultante del líquido por filtración o centrifugación, se lava con agua y se seca.

Pueden prepararse composiciones de revestimiento con los pigmentos de esta invención por métodos convencionales, por ejemplo mezclando el pigmento con un componente formador de película y un portador líquido.

Los siguientes ejemplos ilustran aspectos particulares de esta invención. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los grados son Celsius salvo indicación en contrario.

Ejemplo 1

En una vasija de plástico de gran tamaño, equipada con un aparato agitador y una sonda de pH, se mezclan 9000 partes de agua con 3000 partes de TiO_2 rutilo.

La suspensión resultante se calienta a 75°C y el pH se ajusta a 7,5 aproximadamente por adición de NaOH. Se añaden 400 partes de una solución acuosa que contiene 400 partes de equivalente de SiO_2 (como Na_2SiO_3) y 40 partes de equivalente de B_2O_3 (como $Na_2B_2O_4$) por cada 100 partes de agua. Después se determina el pH de la mezcla resultante y se agrega una solución acuosa de HCl al 15 %, durante un periodo de unas 3 horas, en cantidad suficiente para reducir el pH de la suspensión a 8,0 aproximadamente. Cuando se ha agregado todo el HCl, la suspensión se endurece durante 30 minutos a pH 8,5 y 75°.

El revestimiento resultante, que constituye alrededor del 5,5 % del peso del pigmento total, contiene SiO_2 y B_2O_3 en una relación ponderal de 90:10 aproximadamente.

Después se deposita sobre el pigmento un revestimiento de 2,5% de alúmina hidratada mediante la adición gradual simultánea de 200 ml de una solución de $NaAlO_2$ que contiene $NaAlO_2$ equivalente a 400 g de Al_2O_3 por litro de solución) y HCl, de manera que el pH de la suspensión se mantiene continuamente entre 7,0 y 7,5 aproximadamente.

El pigmento revestido resultante se endurece manteniéndolo durante unos 30 minutos a la temperatura ambiente y pH 7,5. Después el pigmento se separa de la suspensión por filtración. se lava con agua para liberarlo de las sales y se seca al aire. A continuación el pigmento se microniza, empleando 3 kg de vapor de agua sobrecalen-

DUP050449323

tado por kg de pigmento. El pigmento resultante puede ser utilizado en sistemas de pinturas donde se requiere solidez a la luz.

Ejemplo 2

En esta serie de experimentos, se prepararon varios lotes de pigmentos para evaluar el efecto de la co-deposición de B_2O_3 y de las diversas temperaturas del proceso sobre la solubilidad en ácido. Generalmente, La solubilidad en ácido es inversamente proporcional a la resistencia al empalidecimiento de los pigmentos de TiO_2.

Los pigmentos descritos a continuación se prepararon por procedimientos sustancialmente similares a los descritos en el Ejemplo 1 anterior, a excepción de que las temperaturas del proceso se variaron como se indica en la Tabla I dada a continuación. Las solubilidades en ácido se determinaron como sigue.

En un tubo de ensayo provisto de un agitador magnético se introdujeron 10 ml de ácido sulfúrico al 66 % y el tubo se colocó en un bloque calentador de aluminio y se calentó a 175°C. Se agregó al tubo una muestra de 0,2000 g de pigmento y se digirió durante una hora con agitación. Una vez tierminado el periodo de digestión, el tubo conteniendo la muestra de pigmento se enfrió vertiendo la mezcla ácida en un vaso de precipitados que contenía hielo y el residuo del tubo y del vaso se lava con agua destilada. El residuo de pigmento en el tubo y en el vaso se recogió en un matraz volumétrico de 100 ml, se llevó el volumen a 100 ml por adición de agua destilada y se mezcló bien. Después se filtró el contenido del matraz volumétrico y se agregaron 10 ml del filtrado resultante a un matraz volumétrico de 25 ml al que se añadieron 2 ml de peróxido de hidrógeno al 20 % y ácido sulfúrico al 10 % suficiente para llevar el volumen a 25 ml. La solución resultante se dejó en reposo durante una hora. Después se leyó la absorbancia de la solución a 400 nm empleando un recorrido en la célula de 10 mm. El TiO_2 soluble se determinó por referencia a una curva espectrofotométrica previamente preparada, obtenida midiendo muestras que contenían cantidades conocidas de TiO_2 disuelto.

TABLA I

Solubilidad en ácido: (% de TiO_2 disuelto)

Temperatura de procesado (°C)	Composición de revestimiento	
	100 % SiO_2	90 % SiO_2/ 10 % B_2O_3
90	0,11	0,10
80	0,27	0,12
70	3,34	0,17
65	6,0	0,22

Ejemplo 3

Se prepara una base de molienda mezclando:

Pigmento del Ejemplo 1	387 partes
Resina alquídica (Syntex(R) 3145, Celanese Coatings Co.)	149,6 partes
n-Butanol	9,4 partes
Xylol	79 partes

Esta mezcla se muele a arena y después se filtra la arena de la base de molienda. Se prepara una pintura mezclando 100 partes de la base de molienda con lo siguiente:

Xylol	1,4 partes
Resina alquídica (Syntex(R) 3145, Celanese Coatings Co.)	71,8 partes
Solución de resina de malamina (Cymel(R) 248-8, 55 % de sólidos, American Cyanamid Co.)	38,5 partes

DUP050449324

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento constituído por partículas de TiO_2 rutilo dotadas de revestimientos que comprenden SiO_2 y B_2O_3.

2. Un pigmento según la Reivindicación 1, donde las partículas de TiO_2 están provistas de revestimientos que comprenden de 60 a 98% en peso de SiO_2 y de 0,5 a 30 % en peso de B_2O_3, calculado sobre el peso del revestimiento.

3. Un pigmento según la Reivindicación 2, donde las partículas de TiO_2 están dotadas de revestimientos que comprenden de 80 a 90 % en peso de SiO_2 y de 2 a 20% en peso de B_2O_3, calculado sobre el peso del revestimiento.

4. Un pigmento según la Reivindicación 3, donde las partículas de TiO_2 llevan revestimientos de SiO_2/B_2O_3 que constituyen de 2 a 10% del peso total del pigmento.

5. Un pigmento según la Reivindicación 4, donde las partículas de TiO_2 llevan revestimientos de SiO_2/B_2O_3 que constituyen del 4 al 8% del peso total del pigmento.

6. Un pigmento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde las partículas de TiO_2 están dotadas de revestimientos externos de alumina que constituyen de 0,5 a 5% del peso total de las partículas.

7. Un pigmento según la Reivindicación 6, donde las partículas de TiO_2 están provistas de revestimientos externos de alúmina que constituyen de 1 a 4% del peso total de las partículas.

8. Un procedimiento para la preparación de partículas de TiO_2 dotadas de revestimientos de sílice modificada con óxido de boro, que consiste en:

(a) formar una suspensión acuosa de TiO_2 rutilo a una temperatura de 65° a 90°C aproximadamente;

(b) ajustar el pH de la suspensión a un valor comprendido entre 7 y 10,5;

(c) agregar una cantidad predeterminada de una solución que contiene Na_2SiO_3 y B2O3, bajo condiciones que mantengan en solución los iones de silicato y boro;

(d) reducir gradualmente el pH de la suspensión hasta 7,58,5 aproximadamente por adición de ácido, depositando con ello un revestimiento de sílice y óxido de boro y

(e) endurecer el pigmento revestido resultante a una temperatura de 65 a 90°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo de 15 minutos como mínimo.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 y B_2O_3 suficientes para proporcionar un revestimiento que comprende 60 a 98% en peso de SiO_2 y de 0,5 a 30% en peso de B_2O_3, calculado sobre el peso del revestimiento.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 9, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 suficientes para proporcionar un revistimiento que comprende de 80 a 90% en peso de SiO_2 y de 2 a 20% en peso de B_2O_3, calculado sobre el peso del revestimiento.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 y B_2O_3 suficientes para proporcionar un revestimiento de SiO_2/B_2O_3 que constituye de 0,5 a 10% del peso total del pigmento.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde en la etapa (c) se agregan Na_2SiO_3 y B_2O_3 que constituye de 4 a 8% del peso total del pigmento.

13. Un procedimiento según cualquiera de la Reivindicaciones 8 a 12, que comprende la siguiente etapa adicional:

f) agregar a la suspensión, a una temperatura de 50° a 90°C aproximadamente, una cantidad de $NaAlO_2$, suficiente para proporcionar una concentración de aproximadamente 2-8% del peso de TiO_2, mientras se agrega ácido mineral para mentener el pH de la suspensión entre 6 y 9.

14. Una composición de revestimiento que comprende un pigmento con un revestimiento de SiO_2 densificado/B_2O_3 de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, un material formador de película y un vehículo líquido.

DUP050449325