



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 990**

51 Int. Cl.:
C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07839595 .1**

96 Fecha de presentación : **15.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2094791**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.09.2009**

54 Título: **Proceso mejorado para la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio tratado con circonia.**

30 Prioridad: **16.11.2006 US 600643**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2011

73 Titular/es: **TRONOX L.L.C.**
P.O. Box 268859
Oklahoma City, Oklahoma 73126-8859, US

72 Inventor/es: **Craig, Daniel H.;**
Elliott, Jeffrey D. y
Ray, Harmon E.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 357 990 T3

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 (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado para la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio tratado con circonia.

5 Esta invención se refiere a un método mejorado para fabricar pigmentos de dióxido de titanio que contienen tratamientos superficiales inorgánicos que comprenden circonia. Los pigmentos de esta invención resultan útiles en revestimientos, plásticos y papel.

10 Los pigmentos inorgánicos se emplean como agentes de opacidad y colorantes en muchas industrias incluyendo industrias de revestimientos, plásticos y papel. En general, la eficacia del pigmento en dichas aplicaciones depende del modo en que éste pueda ser dispersado. Por este motivo, generalmente los pigmentos se manejan en forma de polvo finamente dividido. Por ejemplo, en la actualidad, el dióxido de titanio, el pigmento blanco más ampliamente utilizado con fines comerciales debido a su capacidad para conferir una elevada opacidad cuando se formula en productos de uso final, es manipulado en forma de polvo finamente dividido. No obstante, los polvos de dióxido de titanio presentan una naturaleza pulverulenta inherente y con frecuencia exhiben unas características pobres de flujo en forma de polvo, especialmente durante la formulación, formación de compuestos y fabricación de productos de uso final. Mientras que es posible obtener polvos de libre fluencia con reducidas propiedades pulverulentas por medio de prácticas de fabricación conocidas, normalmente estos polvos exhiben escasas propiedades como agentes de opacidad.

15 Con esta finalidad, se han desarrollado métodos químicos de modificación de superficies de pigmento de dióxido de titanio con el fin de lograr el equilibrio deseado entre opacidad del pigmento y características de flujo. Por ejemplo, se sabe en la técnica que las propiedades humectantes y dispersantes de los pigmentos de dióxido de titanio se pueden mejorar mediante la deposición de óxidos de metal inorgánico y/o hidróxidos de metal sobre la superficie de un intermedio de dióxido de titanio, tal como el producido, por ejemplo, por medio de oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio.

20 Los procesos y aparatos para la oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio resultan bien conocidos, véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.208.866, 3.512.219; 5.840.112, 6.207.131 y 6.350.427, en las que típicamente se enfría el intermedio de dióxido de titanio inmediatamente después de abandonar el reactor para dar lugar a un material aglomerado sólido que posteriormente es procesado con el fin de proporcionar un producto acabado. De manera convencional, el procesamiento posterior del intermedio aglomerado implica lo siguiente:

- (1) dispersar el material intermedio (o puro) en un medio acuoso empleando un agente de dispersión tal como un polifosfato,
- (2) moler en estado húmedo la suspensión resultante,
- 30 (3) precipitar uno o más óxidos inorgánicos, por ejemplo sílice y/o alúmina, sobre superficies de partícula de la suspensión molida en húmedo de dióxido de titanio,
- (4) recubrir el pigmento de dióxido de titanio tratado con óxido inorgánico a partir de la suspensión acuosa por medio de filtración,
- (5) lavar el producto filtrado para eliminar las sales residuales y las impurezas,
- 35 (6) secar el producto filtrado y lavado, y
- (7) moler en seco el pigmento seco empleando un molino por energía de fluido.

40 La deposición de óxidos inorgánicos de acuerdo con la etapa (3) proporciona las propiedades deseadas de pigmento de uso final y típicamente también proporciona mejoras en el procesamiento posterior del pigmento. Por ejemplo, típicamente se añade sílice para conferir una mayor resistencia a los efectos nocivos de la luz ultra-violeta en las aplicaciones con pigmento de uso final, mientras que típicamente se añade aluminio para garantizar un procesamiento moderado por medio de filtración, secado y molienda por energía de fluido, así como también para conferir una mejores características de capacidad de dispersión al pigmento acabado en las aplicaciones de uso final.

45 Más particularmente con respecto a la presente invención, también resulta conocido en la técnica tratar químicamente intermedios de pigmento, y en particular dióxido de titanio, con compuestos de circonio, con el fin de conferir mejores propiedades de brillo y durabilidad al producto final con pigmento. Debido a la alta eficacia que muestran los compuestos de circonio a la hora de conferir los consabidos beneficios, no resulta sorprendente que muchas patentes hayan abordado la descripción de métodos para mejorar pigmentos, incluyendo dióxido de titanio, en los que se deposita circonia sobre la superficie del pigmento.

50 Por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º. 4.405.376 desvela un pigmento de dióxido de titanio junto con un proceso para producir el pigmento, en el que el pigmento muestra durabilidad y capacidad de dispersión mejoradas y comprende una partícula de núcleo de dióxido de titanio con pigmento, un revestimiento interno de óxidos hidratados de estaño y circonio y un revestimiento externo de óxido hidratado de aluminio.

La patente de EE.UU. N.º. 4.450.012 desvela pigmentos de rutilo en fase mixta revestidos que tienen un primer

revestimiento de un óxido u óxido hidratado de titanio, circonio, estaño o una mezcla de estos y un revestimiento posterior de un óxido o hidróxido de aluminio, resistiendo dichos pigmentos la floculación cuando se formulan en forma de lacas endurecidas con catalizadores ácidos.

5 La patente de EE.UU. N^o. 4.640.716 reivindica un pigmento que comprende una arcilla de caolín no calcinada tratada con circonio, preparada combinando la arcilla con un fuente añadida de ion circonio bajo condiciones que incluyen la ausencia de cantidades nocivas de un aglutinante y en presencia de al menos una cantidad suficiente de fuente de ion circonio para mejorar el carácter óptico del substrato que contiene el pigmento seco. La fuente preferida de ion circonio es carbonato de amonio y circonio. Los pigmentos resultan útiles para proporcionar acabados superficiales suaves y opacos sobre substratos de redes fibrosos tal como páginas de impresión de alta calidad.

10 La patente de EE.UU. 4.759.800 muestra un proceso para mejorar los pigmentos de dióxido de titanio tratado con circonia por medio de un pos-tratamiento en el que se trata el dióxido de titanio con una disolución acuosa de cloruro de óxido de titanio y, de manera opcional, otras sales de metal solubles en agua formadoras de óxido. Se dice que los pigmentos producidos de este modo exhiben mejores propiedades ópticas y de resistencia a la intemperie.

15 La patente de EE.UU. 5.203.916 describe un compuesto de pigmento de titanio que posee buena durabilidad y excelentes propiedades ópticas, que está formado básicamente por una base de dióxido de titanio en forma de partículas, una capa de óxido de circonio hidratado depositada sobre la base de óxido de titanio y una capa de alúmina hidratada depositada sobre la capa de óxido de circonio hidratado. El invento también reivindica el procedimiento para generar dicho pigmento.

20 La patente de EE.UU. 5.755.870 describe pigmentos de agregado de material compuesto de dióxido de titanio, también descritos en forma de materiales compuestos de pigmento extendedor agregado químicamente, producidos mediante la agregación de dióxido de titanio y arcilla calcinada con compuestos químicos complejos de hidroxilo circonio, en una suspensión que presenta un intervalo de pH de 6,0 a 10,5. Se atribuyen propiedades ópticas superiores a los pigmentos, una vez que éstos son retirados de la suspensión y tratados con calor.

25 La patente de EE.UU. 5.814.143 desvela pigmentos sintéticos de silicato de metal alcalino cuya superficie ha sido modificada con especies de oxo-hidroxilo circonio y métodos para su preparación. Se dice que estas composiciones proporcionan mejoras con respecto a los pigmentos convencionales de silicato de metal alcalino en términos de propiedades ópticas, en particular en aplicaciones de papel, y propiedades físicas, en particular en aplicaciones de caucho. Además, estos pigmentos de superficie modificada están indicados como extendedores útiles o pigmentos de reemplazo para dióxido de titanio u otros pigmentos sintéticos de aluminosilicato de arcilla o de metal alcalino.

30 La patente de EE.UU. 5.846.310 describe partículas esféricas de dióxido de silicio con un tamaño de 5 a 500 nm revestidas con dióxido de titanio, óxido férrico o partículas de dióxido de circonio con un tamaño menor que 60 nm. Se puede revestir de nuevo las partículas revestidas con silanos o con otros óxidos de metal. Los productos obtenidos se utilizan para pinturas con pigmento, tintas de impresión, plásticos y revestimientos o como agentes de apantallamiento solar.

35 La patente de EE.UU. 5.976.237 desvela pigmentos inorgánicos revestidos estables con buenas propiedades ópticas, capacidad de dispersión y estabilidad química, en aplicaciones tanto de pintura como de plásticos, que comprenden un primer revestimiento de alúmina, sílice o sus mezclas depositado sobre dicho pigmento inorgánico antes de que el pigmento pase a través del punto iso-eléctrico, un revestimiento opcional que se escoge en el grupo formado por circonia, óxido estánnico, sílice, titania y óxido de cerio y sus mezclas depositado sobre dicho primer revestimiento
40 una vez que el pigmento ha pasado a través del punto iso-eléctrico; y un revestimiento final de alúmina depositado sobre el primer revestimiento y el revestimiento opcional. El pigmento inorgánico preferido es dióxido de titanio.

45 La patente de EE.UU. 6.200.375 se refiere a un pigmento de dióxido de titanio con superficie tratada para ser utilizado en pinturas de exterior de alta calidad. El tratamiento superficial anteriormente mencionado comprende una capa de hidróxido u oxihidróxido de circonio, posteriormente una capa de hidróxido u oxihidróxido de titanio, a continuación una capa de fosfato co-precipitado y sílice y finalmente una capa de oxihidróxido de aluminio. Estos pigmentos también son descritos como útiles en plásticos y en laminados de papel.

50 La patente de EE.UU. 6.656.261 B2 describe pigmentos de dióxido de titanio considerablemente exentos de fosfato con mejor brillo y/o durabilidad, que comprenden alúmina, circonia y, de manera opcional, compuestos de fosfato, y métodos para preparar estos pigmentos. Estos pigmentos son útiles en la fabricación de pinturas y plásticos. Esta patente también reivindica un método que comprende el tratamiento en húmedo de dióxido de titanio en primer lugar con un compuesto de alúmina para formar una capa de alúmina, seguido de manera secuencial por tratamiento en húmedo con un compuesto de circonia para formar una capa de circonia, pero no se muestra nada con respecto al resultado esperado. La reivindicación de la capa externa de circonia se encuentra en acusado contraste con otras referencias conocidas de los inventores y con la descripción del uso de un tratamiento con óxido inorgánico de circonia,
55 en el que únicamente se ha llevado a cabo la deposición de circonia como etapa intermedia y se ha aplicado un tratamiento final con alúmina con el fin de garantizar la compatibilidad del pigmento con los componentes modernos empleados en pinturas, plásticos y papel, por ejemplo.

La solicitud de patente de EE.UU. 20060032402 se refiere a un pigmento de dióxido de titanio resistente a la

intemperie con buenas propiedades ópticas, que presenta una piel multi-capa densa de silicio con iones de metal que se escogen entre el grupo formado por estaño, circonio y titanio, en el que al menos una o más capas densas de dióxido de silicio no contienen ninguna cantidad importante de átomos de metal distintos de silicio. El pigmento resulta particularmente apropiado para ser utilizado en el revestimiento de superficies y en plásticos.

5 La solicitud de patente de EE.UU. 20060034739 se refiere a un método para el pos-tratamiento de dióxido de titanio resultante de pigmentos de dióxido de titanio resistentes a la intemperie con buenas propiedades ópticas, en el que, junto con los óxidos hidratados de estaño y circonio, al menos otro óxido del grupo formado por aluminio, silicio y titanio se somete a precipitación de manera adicional sobre la superficie de partícula. El pigmento resultante resulta particularmente apropiado para ser utilizado en pinturas, revestimientos y plásticos.

10 En los documentos citados anteriormente en los que se proporcionan detalles suficientes para interpretar por completo las condiciones en las que se produce la deposición de circonia sobre la superficie del pigmento, y con particular referencia a los pigmentos de dióxido de titanio, típicamente los métodos desvelados describen procedimientos en los que se deposita circonia en condiciones de pH inicialmente ácidas, como por ejemplo en las patentes de EE.UU. 4.405,376; 4.450.012; 5.203.916; 6.200.375; 6.656.261 y en la publicación de solicitud de patente 15 20060034739, con el fin de aprovecharse de las sales de circonio disponibles comercialmente que típicamente son solubles en agua únicamente en condiciones ácidas y que normalmente confieren una respuesta ácida cuando se someten a disolución. De este modo, no resulta sorprendente que se recomiende la deposición de circonia a pH bajo. En los pocos casos en los que el tratamiento de circonia se lleva a cabo en condiciones alcalinas de tratamiento superficial de pigmento, por ejemplo en la patente de EE.UU. 4.759.800 y en las publicaciones de solicitud de patente 20 20060032402 y 20060034739, no está claro que se obtenga ventaja alguna de la adición de las sales ácidas de circonio preferidas en el interior del entorno de tratamiento alcalino.

25 Dada la amplitud de la técnica anterior referente a los beneficios conocidos que confiere la deposición de circonia sobre pigmentos de dióxido de titanio, y a pesar de todo el trabajo y esfuerzo documentado previamente relativo al desarrollo de procesos mejorados de tratamiento de circonia para pigmentos de dióxido de titanio, existe una búsqueda continua de mejoras, especialmente teniendo en cuenta el elevado coste de las materias primas de los productos químicos de circonio en general. En ninguna de las referencias anteriores se hace mención a procesos para la fabricación de pigmentos tratados con circonia descritos que se anticipen a las ventajas logradas de acuerdo con la presente invención, cuyos detalles se muestran a continuación.

30 En resumen, la presente invención proporciona un único proceso para la deposición de circonia sobre un intermedio de dióxido de titanio, en el que la deposición tiene lugar en condiciones alcalinas y en el proceso de secado de un intermedio de torta filtrante de dióxido de titanio. En otro aspecto, la presente invención también proporciona un método mejorado para llevar a cabo la fluidización y el secado eficiente por pulverización de dicha torta filtrante de pigmento (o torta de prensa).

El proceso mejorado de acuerdo con la presente invención comprende ampliamente:

- 35 (a) formar una mezcla que comprende un material de dióxido de titanio en agua;
- (b) moler en húmedo dicha mezcla;
- (c) tras la etapa (b), depositar sobre dicho material de dióxido de titanio molido en húmedo uno o más óxidos inorgánicos que se escogen entre óxidos de aluminio, boro, cerio, fósforo, silicio, estaño, titanio y circonio;
- 40 (d) ajustar el pH de la suspensión resultante de la etapa (c) a un valor entre 5 y 9, con el fin de flocular dicho material de dióxido de titanio en el que el material de dióxido de titanio puede recuperarse por medio de filtración a vacío o filtración a presión;
- (e) tras la etapa (d), retirar dicho material de dióxido de titanio de dicha mezcla por medio de filtración a vacío o filtración a presión;
- (f) tras la etapa (e), lavar dicho material de dióxido de titanio;
- 45 (g) tras la etapa (f), preferentemente convertir dicho material lavado de dióxido de titanio en una dispersión fluida de elevado contenido de sólidos por medio de la adición de uno o más reactivos de circonio, alcalinos, solubles en agua que se escogen entre carbonato de circonilamonio y carboxilatos de circonilamonio solubles en agua y sus mezclas;
- 50 (h) tras la etapa (g), secar la dispersión para dar lugar a un polvo de pigmento de dióxido de titanio tratado superficialmente con circonia.

Posteriormente y de manera opcional, el polvo de pigmento puede someterse a pos-procesado en un molino por energía de fluido, en presencia o ausencia de aditivos funcionales adicionales conocidos en la técnica, para finalmente producir un producto de pigmento final y seco que resulta apropiado para ser incorporado a revestimientos, papel o plásticos según se desee.

En general, se puede someter a procesado cualquier tipo de material de dióxido de titanio de acuerdo con la presente invención. Se prefiere el material de dióxido de titanio de rutilo. El material más preferido es el dióxido de titanio de rutilo producido a partir de tetracloruro de titanio empleando una etapa de oxidación en fase de vapor.

5 El material de dióxido de titanio también puede contener una cantidad de alúmina, procedente de cloruro de aluminio que se ha añadido de forma convencional como coadyuvante en el proceso de formación de rutilo, durante la etapa de oxidación en fase de vapor junto con el tetracloruro de titanio. También pueden estar presentes otros óxidos inorgánicos formados durante la etapa de oxidación, hasta el punto que un experto en la técnica puede decidir incorporar otros materiales inorgánicos oxidables durante la etapa de oxidación como se ha descrito o sugerido con 10 varios fines, por ejemplo, control del tamaño de partícula; véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.856.929, 5.201.949, 5.922.120 y 6.562.314. Preferentemente, aparte de dichos óxidos inorgánicos "cocidos", el dióxido de titanio no se habrá tratado con óxidos inorgánicos antes de ser sometido al tratamiento de acuerdo con el proceso de la presente invención.

15 El sistema empleado en la etapa de molienda en húmedo del método de la invención puede ser un agitador de tipo disco, un agitador de tipo celda o generalmente cualquier otro tipo de sistema de molienda en húmedo comúnmente empleado en la técnica. El medio de molienda empleado puede ser arena, bolitas de vidrio, bolitas de alúmina o generalmente cualquier otro medio de molienda comúnmente empleado. Preferentemente, la densidad de los granos individuales, partículas o bolitas del medio de molienda será mayor que la de la suspensión acuosa empleada para formar la dispersión de dióxido de titanio.

20 A continuación de la etapa de molienda en húmedo, se aplican revestimientos inorgánicos, empleando cualquier proceso conocido para llevar a cabo la deposición de óxidos inorgánicos sobre el dióxido de titanio. Los óxidos inorgánicos particularmente aplicados así como el modo de aplicación no resultan críticos, y los expertos en la técnica conocen varias posibilidades, por lo que no se precisa información adicional en este sentido. A modo de ejemplo de protocolos conocidos de tratamiento de óxidos inorgánicos, para aplicaciones de plásticos de uso final, las patentes de EE.UU. 5.332.433 y 5.700.318 describen protocolos de tratamiento inorgánico, igual que las patentes de EE.UU. 25 5.203.916 y 5.976.237 para el caso de aplicaciones de revestimiento de uso final.

Posteriormente, se ajusta el pH de la dispersión de dióxido de titanio para provocar la floculación del material de dióxido de titanio. Preferentemente, se añade una cantidad suficiente de ácido o de base a la dispersión durante esta etapa para modificar el pH de la dispersión hasta un valor dentro del intervalo de 5 a 9. Del modo más preferido, se 30 ajusta el pH de la dispersión durante esta etapa a un valor de al menos 5,5 hasta 8.

30 A continuación se filtra el dióxido de titanio floculado empleando un sistema de filtración de tipo vacío o un sistema de filtración de tipo presión y se lava. En este momento, el material de dióxido de titanio lavado normalmente sólido o semi-sólido, que típicamente presenta un contenido en sólidos de dióxido de titanio de 40% a 70% en peso y una viscosidad Brookfield mayor que 10.000 cps, es convertido en una dispersión fluida por medio de la adición directa de una disolución acuosa del reactivo alcalino, de circonio, soluble en agua, y/o agua adicional, con mezcla. En una 35 realización, el material semi-sólido es convertido en una dispersión de fluido sin dilución adicional del material de dióxido de titanio con agua adicional, de manera que preferentemente el contenido de sólidos de dióxido de circonio es al menos de 50%, más preferentemente de al menos 55% y del modo más preferido de al menos 60%. Preferentemente, la viscosidad de la suspensión caracterizada por estas cantidades de sólidos será menor que 1000 cps. Más preferentemente, la viscosidad de la suspensión será menor que 500 cps y del modo más preferido menor que 100 cps.

40 El reactivo alcalino de circonio soluble en agua se escoge entre carbonato de circonilamonio y carboxilatos de circonilamonio solubles en agua (o mezclas de los citados, si se desea), carboxilatos de circonilamonio solubles en agua ejemplares que comprenden acetato de circonilamonio y formiato de circonilamonio, y preferentemente se añade una disolución de dicho reactivo pre-disuelto en agua a concentraciones entre 20% y 50%, en peso de la disolución, del reactivo de circonio. Preferentemente, la cantidad empleada de reactivo de circonio soluble en agua representa entre 45 0,05% y 1,5%, en peso del pigmento acabado, de circonia depositado, y del modo más preferido representa entre 0,1% y 0,5%, en peso de pigmento acabado, de circonia depositado. En estas condiciones preferidas, normalmente es posible conseguir un equilibrio óptimo entre propiedades del pigmento y fluidización del intermedio de torta filtrante de pigmento que requiere cantidades mínimas de agua adicional.

50 Posteriormente, se seca la dispersión acuosa resultante de dióxido de titanio empleando cualquier procedimiento conocido en la técnica, incluyendo secado a vacío, secado instantáneo de rotación o secado por pulverización para producir un polvo de pigmento seco de dióxido de titanio. El método preferido es secado por pulverización. El producto seco de este modo puede molerse de forma convencional hasta obtener una distribución deseada de tamaño de partícula fina utilizando, por ejemplo, micronizado por corriente de vapor en presencia o ausencia de aditivos funcionales adicionales conocidos en la técnica.

55 El polvo de pigmento de dióxido de titanio producido por medio del proceso de la presente invención resulta especialmente apropiado para ser utilizado en revestimientos, cosméticos y termoplásticos.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar realizaciones específicas de la presente invención sin pretender limitar o restringir el alcance de la invención como se desvela en la presente memoria. Las concentraciones y los

porcentajes están en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1

Se dispersó en agua un intermedio de pigmento de dióxido de titanio en forma de partículas, obtenido de la oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio que contenía 1% de alúmina en su estructura de red cristalina, en presencia de de 0,15% en peso (basado en el peso del pigmento) de dispersante de hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la dispersión a al menos 9,5, con el fin de lograr una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 35% en peso. Se molió con arena la suspensión resultante de dióxido de titanio, empleando un relación en peso de arena de circonio con respecto a pigmento de 4 a 1, hasta conseguir un tamaño medio de partícula en volumen en el que más que 90% de las partículas presentaban un tamaño menor que 0,63 micrómetros, como se determina empleando un Microtac X100 Particle Size Analyzer (Microtac Inc. Montgomeryville, PA).

Se calentó la dispersión resultante, diluida hasta 30% en peso de sólidos, a una temperatura de 90°C y posteriormente se trató con sílice 3,0%, calculado en peso del pigmento final, añadida durante 20 minutos en forma de disolución acuosa de silicato de sodio de 250 g/l ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). Mientras se mantuvo la temperatura a 90°C, se disminuyó lentamente el pH de la suspensión, durante un período de 55 minutos, hasta 5,0 empleando una disolución acuosa de ácido sulfúrico de 25% en peso. Tras un período de digestión de 15 minutos, se añadió alúmina al 2%, en peso del pigmento final, durante 15 minutos en forma de disolución acuosa de aluminato de sodio de 357 g/l, al tiempo que se mantenía el pH de la suspensión entre 8,0 y 8,5 por medio de la adición de ácido sulfúrico acuoso al 25%.

Se dejó que la dispersión alcanzara el equilibrio a 90°C durante 15 minutos, momento en el que se reajustó el pH de la suspensión a 5,8, antes de la filtración en caliente. Se lavó la torta filtrante resultante con agua pre-calentada a 60°C y se pre-ajustó el pH a un valor de 7,0, en una cantidad igual al peso del pigmento recuperado.

Posteriormente, se sometió a re-dispersión la torta filtrante semi-sólida lavada en agua con agitación, en presencia de 0,50% de una disolución acuosa de 45% en peso de carbonato de circonilamonio (20% activo en equivalente de circonia), basado en el pigmento, representando 0,1% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado, para dar lugar a una suspensión de dióxido de titanio que contenía aproximadamente 57% en peso de pigmento. Se secó por pulverización la dispersión de pigmento resultante empleando un dispositivo de secado por pulverización APV Nordic PSD52 (Invensys APV Silkeborg, Dinamarca), manteniendo una temperatura de entrada al dispositivo de secado de aproximadamente 280°C, para dar lugar a un polvo de pigmento seco. A continuación, se sometió a micronizado con corriente de vapor el polvo de pigmento seco, en presencia de 0,35% de trimetilolpropano, basado en el pigmento, empleando una relación de corriente de vapor con respecto a peso de pigmento de 2,5, con una presión de inyector de corriente de vapor de 146 psi y una presión de anillo de micronizado de 118 psi, completando la preparación del pigmento acabado.

Como ejemplo comparativo, se repitió el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero en ausencia de la adición del reactivo de carbonato de circonilamonio sobre la torta filtrante semi-sólida lavada. La ausencia del reactivo de carbonato de circonilamonio condujo a una dilución requerida de la torta filtrante semi-sólida, hasta 35% en peso de sólidos en agua, con el fin de obtener la fluidez suficiente para el secado por pulverización, dando lugar a su vez por consiguiente a un tiempo de ciclo más largo y a mayores costes energéticos.

Para confirmar la incorporación satisfactoria de reactivo de circonio, se determinó el contenido de circonia del pigmento producido de acuerdo con el ejemplo de la invención por medio de técnicas de fluorescencia de rayos-X, empleando un PANalytical PW2404 Spectrometer (PANalytical B.V. Almelo, Holanda), con calibración apropiada a estándares y correcciones de matriz.

Para contribuir a determinar el grado de uniformidad de la incorporación del circonia depositado de acuerdo con el proceso de la presente invención, se determinó la actividad foto-catalítica del pigmento empleando la técnica documentada en T.I. Brownbridge and J. R. Brand, "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Pigment", Surface Coatings Australia, Septiembre 1990, páginas 6-11 (ponencia presentada al 32º Anual SCAA Convention, Perth, Wash., Septiembre 1990), como referencia y descrito en la patente de EE.UU. 5.730.796. Esto implica las etapas de: (1) colocar 0,2 g de producto de TiO_2 en 40 ml de isopropanol de calidad espectroscópica; (2) exponer la composición de TiO_2 /isopropanol a luz ultra-violeta; (3) registrar la formación de acetona en la composición de ensayo con el tiempo; (4) determinar, por medio de análisis de regresión lineal, la velocidad lineal de formación de acetona en la composición de ensayo; y (5) multiplicar el valor de velocidad calculado por un factor de 1000.

El valor resultante (referido como pendiente de Actividad Foto-catalítica de Alta Sensibilidad (o HSPCA)) es proporcional a la respuesta foto-catalítica del pigmento tras la exposición a luz ultra-violeta, y proporciona una medida de la degradación acelerada a la intemperie del producto de pigmento. Los valores más pequeños indican una mayor eliminación de la actividad foto-catalítica inherente del pigmento de dióxido de titanio que resulta de la incorporación eficaz y uniforme de circonia sobre la superficie del pigmento. La Tabla 1 muestra los resultados para el ejemplo de la invención que incluye circonia por medio de un reactivo de carbonato de circonilamonio y para el ejemplo comparativo que omite el tratamiento con este material.

Tabla 1

Contenido de circonia del pigmento y Valor de Actividad Foto-catalítica		
Muestra de pigmento	Contenido de circonia medido (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 1	0,10	1,1
Ejemplo Comparativo 1	ninguno	2,5

5 La descripción detallada y los datos proporcionados anteriormente ilustran claramente el nuevo proceso de la presente invención frente a los procesos de la técnica anterior, en el que de acuerdo con el proceso de la invención se deposita circonia sobre un pigmento de dióxido de titanio al tiempo que se seca el pigmento, presentando el pigmento depositado sobre él, en dos etapas secuenciales previas, tratamientos superficiales de óxido inorgánico de 3% de sílice y 2,0% de alúmina (ambos en peso del pigmento). Se consigue una eficacia preparación mejorada a través de la combinación del tratamiento de circonia y las etapas de secado, así como también a partir de tiempos de secado más cortos y un menor consumo de energía. El pigmento de dióxido de titanio resultante podría resultar particularmente útil en la fabricación de productos de uso final y de composiciones que incluyen plásticos y revestimientos.

Ejemplo 2 y Ejemplo Comparativo 2

15 Se dispersó en agua un intermedio de pigmento de dióxido de titanio en forma de partículas obtenido a partir de oxidación de fase de vapor de tetracloruro de titanio que contenía 1% de alúmina cocida, en presencia de 0,15% en peso (basado en el pigmento) de dispersante de hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la dispersión a un valor de al menos 9,5, para conseguir una dispersión acuosa con un contenido en sólidos de 35% en peso. Se molió con arena la suspensión resultante de dióxido de titanio, empleando una relación en peso de arena con respecto a pigmento de 4 a 1, hasta obtener un tamaño medio de partícula en volumen en el que más que 90% de las partículas presentaban un tamaño menor que 0,63 micrómetros, como se determina empleando un Analizador de Tamaño de Partícula Microtac X100.

20 Se calentó la suspensión resultante, diluida hasta 30% de sólidos en peso, hasta 90°C y posteriormente se trató con sílice al 3%, calculado sobre el peso del pigmento final, añadida durante 20 minutos en forma de disolución acuosa de silicato de sodio de 250 g/l ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). Mientras se mantuvo la temperatura a 90°C, se disminuyó lentamente el pH de la suspensión, durante un período de 55 minutos, hasta 5,0 empleando una disolución acuosa de ácido sulfúrico de 25% en peso. Tras un período de digestión de 15 minutos, se añadió alúmina al 2%, en peso del pigmento final, durante 15 minutos en forma de disolución acuosa de aluminato de sodio de 357 g/l, al tiempo que se mantenía el pH de la suspensión entre 8,0 y 8,5 por medio de la adición de ácido sulfúrico acuoso al 25%.

25 Se dejó que la dispersión alcanzara el equilibrio a 90°C durante 15 minutos, momento en el que se reajustó el pH de la suspensión a 5,8, antes de la filtración en caliente. Se lavó la torta filtrante resultante con agua pre-calentada a 60°C y se pre-ajustó el pH a un valor de 7,0, en una cantidad igual al peso del pigmento recuperado.

30 Posteriormente, se sometió a re-dispersión la torta filtrante semi-sólida lavada en agua con agitación, en presencia de 1,0% en peso de una disolución acuosa de 45% en peso de carbonato de circonilamonio (20% activo en equivalente de circonia), basado en el pigmento, representando 0,2% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado, para dar lugar a una suspensión de dióxido de titanio que contenía aproximadamente 62% en peso de pigmento. Se secó por pulverización la dispersión de pigmento resultante empleando un dispositivo de secado por pulverización APV Nordic PSD52, manteniendo una temperatura de entrada al dispositivo de secado de aproximadamente 280°C, para dar lugar a un polvo de pigmento seco. A continuación, se sometió a micronizado con corriente de vapor el polvo de pigmento seco, en presencia de 0,35% en peso de trimetilolpropano, basado en el pigmento, empleando una relación de corriente de vapor con respecto a peso de pigmento de 2,5, con una presión de inyector de corriente de vapor de 146 psi y una presión de anillo de micronizado de 118 psi, completando la preparación del pigmento acabado.

35 Como ejemplo comparativo, se repitió el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero en ausencia de la adición del reactivo de carbonato de circonilamonio sobre la torta filtrante semi-sólida lavada. La ausencia del reactivo de carbonato de circonilamonio condujo a una dilución requerida de la torta filtrante semi-sólida, hasta 35% en peso en agua, con el fin de obtener la fluidez suficiente para el secado por pulverización, dando lugar a su vez por consiguiente a un tiempo de ciclo más largo y a mayores costes energéticos.

40 Se sometió a ensayo el pigmento producido de acuerdo con el ejemplo de la invención para evaluar el contenido de circonia, como se describe en el Ejemplo 1, y se sometieron a ensayo la actividad foto-catalítica de los pigmentos tanto de la invención como de comparación, de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. La Tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 2

Contenido de circonia del pigmento y Valor de Actividad Foto-catalítica		
Muestra de pigmento	Contenido de circonia medido (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 2	0,20	0,9
Ejemplo Comparativo 2	ninguno	2,4

5 El ejemplo 2 ilustra el nuevo proceso de la presente invención, en el que se deposita circonia sobre un pigmento de dióxido de titanio al tiempo que se seca el pigmento, presentando el pigmento depositado sobre él, en dos etapas secuenciales previas, tratamientos superficiales de óxido inorgánico de 3% de sílice y 2,0% de alúmina (ambos en peso del pigmento). Se consigue una eficacia de preparación mejorada a través de la combinación del tratamiento de circonia y las etapas de secado, así como también a partir de tiempos de secado más cortos y un menor consumo de energía. El pigmento de dióxido de titanio resultante podría resultar particularmente útil en la fabricación de productos de uso final y de composiciones que incluyen plásticos y revestimientos.

Ejemplo 3 y Ejemplo Comparativo 3

10 Se dispersó en agua un intermedio de pigmento de dióxido de titanio en forma de partículas obtenido a partir de oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio que contenía 1,0% de alúmina cocida, en presencia de 0,15% en peso (basado en el pigmento) de dispersante de hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la dispersión a un valor de al menos 9,5, para conseguir una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 35% en peso. Se molió con arena la suspensión de dióxido de titanio resultante, empleando una relación en peso de arena de circonio con respecto a pigmento de 4 a 1, hasta obtener un tamaño de partícula medio en volumen en el que más que 90% de las partículas presentaban un tamaño menor que 0,63 micrómetros, determinado empleando un Analizador de Tamaño de Partícula Microtrac X100.

15 Se calentó la suspensión resultante, diluida hasta 30% en peso de sólidos, a una temperatura de 90°C y posteriormente se trató con sílice a 3%, calculado sobre el peso del pigmento final, que se añadió durante 20 minutos en forma de disolución acuosa de silicato de sodio de 250 g/l ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). Mientras se mantuvo la temperatura a 90°C, se disminuyó lentamente el pH de la suspensión durante 55 minutos hasta un valor de 5,0, empleando una disolución acuosa de ácido sulfúrico de 25% en peso. Tras un período de digestión de 15 minutos, se añadió alúmina de 2%, en peso del pigmento final, durante 15 minutos en forma de disolución acuosa de aluminato de sodio de 357 g/l, al tiempo que se mantenía el pH de la suspensión en un valor entre 8,0 y 8,5 por medio de la adición concomitante de ácido sulfúrico acuoso de 25%.

25 Se dejó que la dispersión alcanzara el equilibrio a una temperatura de 90°C durante 15 minutos, momento en el que se re-ajustó el pH de la suspensión a 5,8, antes de la filtración en caliente. Se lavó la torta filtrante resultante que había sido pre-calentada a 60°C y cuyo valor de pH se había pre-ajustado de 7,0, en una cantidad igual al peso de pigmento recuperado.

30 Posteriormente, la torta filtrante lavada se re-dispersó con agitación en presencia de 2,5% en peso, basado en el pigmento, de una disolución acuosa de carbonato de circonilamonio de 45% en peso (20% activo en equivalente de circonia), representando 0,5% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado, para dar lugar a una suspensión de dióxido de titanio que contenía aproximadamente 63% en peso de pigmento. Se secó por pulverización la dispersión de pigmento resultante empleando un dispositivo de secado por pulverización APV Nordic PSD52, al tiempo que se mantenía la temperatura de entrada en el dispositivo de secado a aproximadamente 280°C, para dar lugar a un polvo de pigmento seco. A continuación se sometió el polvo de pigmento seco a micronizado por corriente de vapor en presencia de 0,35% en peso, basado en el pigmento, de trimetilolpropano, empleando una relación en peso de corriente de vapor con respecto a pigmento de 2,5, con una presión en el inyector de la corriente de vapor de 146 psi y una presión de anillo del dispositivo de micronizado de 118 psi, completando la preparación del pigmento acabado.

40 Como ejemplo comparativo, se repitió el mismo procedimiento anterior, pero en ausencia de la adición del reactivo de carbonato de circonilamonio sobre la torta filtrante semi-sólida lavada. En este ejemplo comparativo fue necesaria una dilución de la torta filtrante semi-sólida, hasta 35% en peso en agua, con el fin de conseguir fluidez suficiente para el secado por pulverización, que a su vez dio lugar a un tiempo de ciclo más largo y a mayores costes energéticos.

45 Se sometió a ensayo el pigmento producido por medio del ejemplo de la invención para evaluar el contenido de circonia como en el Ejemplo 1, y tanto el pigmento del ejemplo de la invención como el pigmento del ejemplo comparativo se sometieron a ensayo para evaluar la actividad foto-catalítica, de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. La Tabla 3 muestra los resultados.

Tabla 3

Contenido de circonia del pigmento y Valor de Actividad Foto-catalítica		
Muestra de pigmento	Contenido de circonia medido (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 3	0,50	0,7
Ejemplo Comparativo 3	ninguno	2,4

5 El Ejemplo 3 ilustra el nuevo proceso de la presente invención, en el que se deposita circonia sobre un pigmento de dióxido de titanio, durante el proceso de secado del pigmento, presentando el pigmento depositado sobre él, en dos etapas secuenciales previas, tratamientos superficiales de óxido inorgánico de 3% de sílice y 2,0% de alúmina (ambos en peso del pigmento). Se consigue una eficacia de preparación mejorada a través de la combinación del tratamiento de circonia y las etapas de secado, así como también a partir de tiempos de secado más cortos y un menor consumo de energía. El pigmento de dióxido de titanio resultante podría resultar particularmente útil en la fabricación de productos de uso final y de composiciones que incluyen plásticos y revestimientos.

Ejemplo 4 y Ejemplo Comparativo 4

10 Se dispersó en agua un intermedio de pigmento de dióxido de titanio en forma de partículas obtenido a partir de oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio que contenía 0,6% de alúmina en su red cristalina, en presencia de 0,18% en peso (basado en el pigmento) de dispersante de hexametafosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la dispersión a un valor mínimo de 9,5, para conseguir una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 35% en peso.

15 Se molió con arena la suspensión de dióxido de titanio resultante, empleando una relación en peso de arena de circonio con respecto a pigmento de 4 a 1, hasta obtener un tamaño de partícula medio en volumen en el que más que 90% de las partículas presentaban un tamaño menor que 0,63 micrómetros, determinado empleando un Analizador de Tamaño de Partícula Microtrac X100. Se calentó la suspensión a una temperatura de 50°C, se acidificó hasta un pH de alrededor de 5,0 empleando ácido sulfúrico concentrado, posteriormente se trató con 0,25% de circonia, añadido de forma rápida en forma de disolución acuosa de ortosulfato de circonio de 200 g/l, durante un período de cinco minutos. 20 Tras la adición de ortosulfato de circonio, se mantuvo la temperatura de la suspensión en 50°C, se ajustó el pH a un valor de 8,0 empleando una disolución acuosa de hidróxido de sodio de 20% en peso, posteriormente se trató con 2,8% de alúmina, añadida en forma de disolución acuosa de aluminato de sodio de 357 g/l durante un período de quince minutos. Durante la adición de la disolución de aluminato de sodio se mantuvo el pH de la suspensión en un valor entre 25 8,0 y 8,5 por medio de la adición de ácido sulfúrico, antes de una etapa de digestión de 15 minutos a una temperatura de 50°C. Posteriormente, se filtró la suspensión en caliente.

30 Se lavó la torta filtrante resultante con una cantidad de agua, pre-calentada a 60°C y con el pH pre-ajustado de 7,0, igual al peso del pigmento recuperado. Posteriormente, la torta filtrante lavada se re-dispersó en agua con agitación en presencia de 0,35% en peso, basado en el pigmento, de trimetilolpropano y 1% en peso, basado en el pigmento, de una disolución acuosa de carbonato de circonilamonio de 45% en peso (20% activo de equivalente de circonia), representando 0,2% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado, para dar lugar a una suspensión de dióxido de titanio que contenía aproximadamente 35% en peso del pigmento.

35 Se secó por pulverización la dispersión de pigmento resultante empleando un dispositivo de secado por pulverización APV Nordic PSD52, al tiempo que se mantenía la temperatura de entrada en el dispositivo de secado a aproximadamente 280°C, para dar lugar a un polvo de pigmento seco. A continuación se sometió el polvo de pigmento seco a micronizado por corriente de vapor, empleando una relación en peso de corriente de vapor con respecto a pigmento de 2,5, con una presión en el inyector de la corriente de vapor de 146 psi y una presión de anillo del dispositivo de micronizado de 118 psi, completando la preparación del pigmento acabado.

40 Como ejemplo comparativo, se repitió el mismo procedimiento anterior, pero en ausencia de la adición del reactivo de carbonato de circonilamonio sobre la torta filtrante semi-sólida lavada.

Se sometieron a ensayo los pigmentos producidos de acuerdo con los ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos, para evaluar el contenido de circonia y la actividad foto-catalítica como en el Ejemplo 1. La Tabla 4 muestra los resultados.

Tabla 4

Contenido de circonia del pigmento y Valor de Actividad Foto-catalítica		
Muestra de pigmento	Contenido de circonia medido (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 4	0,45	10
Ejemplo Comparativo 4	0,25	14

5 El Ejemplo 4 ilustra el nuevo proceso de la presente invención, en el que se deposita circonia sobre un pigmento de dióxido de titanio, durante el proceso de secado del pigmento, presentando el pigmento depositado sobre él, en dos etapas secuenciales previas, tratamientos superficiales de óxido inorgánico de 0,25% de circonia y 2,8% de alúmina (ambos en peso del pigmento). Se consigue una eficacia de preparación mejorada a través de la combinación del segundo tratamiento de circonia y las etapas de secado. El pigmento de dióxido de titanio resultante podría resultar particularmente útil en la fabricación de revestimientos.

Ejemplo de Preparación 5 y Ejemplo Comparativo 5

10 Se dispersó en agua un intermedio de pigmento de dióxido de titanio en forma de partículas obtenido a partir de oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio que contenía 1,5% de alúmina en su red cristalina, en presencia de 0,18% en peso (basado en el pigmento) de dispersante de hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la dispersión a un valor mínimo de 9,5, para conseguir una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 35% en peso. Se molió con arena la suspensión de dióxido de titanio resultante, empleando una relación en peso de arena de circonio con respecto a pigmento de 4 a 1, hasta obtener un tamaño de partícula medio en volumen en el que más que 90% de las partículas presentaban un tamaño menor que 0,63 micrómetros, determinado empleando un Analizador de Tamaño de Partícula Microtrac X100.

15 Se calentó la suspensión resultante, diluida hasta 30% de sólidos en peso, a una temperatura de 60°C y se acidificó hasta un pH de alrededor de 2,0 empleando ácido sulfúrico concentrado, posteriormente se permitió un período de digestión a 60°C durante 30 minutos. Después de ello, se ajustó el pH de la suspensión de pigmento a un valor de 6,2 empleando una disolución acuosa de hidróxido de sodio de 20% en peso, seguido de digestión durante un período adicional de 30 minutos a 60°C, con un re-ajuste final del pH hasta un valor de 6,2, en caso de ser necesario. En este instante se filtró la suspensión en caliente.

20 Se lavó la torta filtrante resultante con una cantidad de agua, pre-calentada a 60°C y con el pH pre-ajustado de 7,0, igual al peso del pigmento recuperado. Posteriormente, la torta filtrante lavada se re-dispersó en agua con agitación en presencia de 0,35% en peso, basado en el pigmento, de trimetilolpropano y 1% en peso, basado en el pigmento, de una disolución acuosa de carbonato de circonilamonio de 45% en peso (20% activo de equivalente de circonia), representando 0,2% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado, para dar lugar a una suspensión de dióxido de titanio que contenía aproximadamente 35% en peso del pigmento. Se secó por pulverización la dispersión de pigmento resultante empleando un dispositivo de secado por pulverización APV Nordic PSD52, al tiempo que se mantenía la temperatura de entrada en el dispositivo de secado a aproximadamente 280°C, para dar lugar a un polvo de pigmento seco. A continuación se sometió el polvo de pigmento seco a micronizado por corriente de vapor, empleando una relación en peso de corriente de vapor con respecto a pigmento de 2,5, con una presión en el inyector de la corriente de vapor de 146 psi y una presión de anillo del dispositivo de micronizado de 118 psi, completando la preparación del pigmento acabado.

35 Como ejemplo comparativo, se repitió el mismo procedimiento anterior, pero en ausencia de la adición del reactivo de carbonato de circonilamonio sobre la torta filtrante semi-sólida lavada.

Se sometió a ensayo el pigmento producido en el ejemplo de la invención para evaluar el contenido de circonia como en el Ejemplo 1, y se sometieron a ensayo ambos pigmentos para evaluar la actividad foto-catalítica como en el Ejemplo 1. La Tabla 5 muestra los resultados.

Tabla 5

Contenido de circonia del pigmento y Valor de Actividad Foto-catalítica		
Muestra de pigmento	Contenido de circonia medido (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo de preparación 5	0,20	14,5
Ejemplo Comparativo 5	ninguno	23

El Ejemplo de preparación 5 ilustra un proceso en el que se deposita circonia sobre un pigmento de dióxido de titanio, durante el proceso de secado del pigmento, siendo en este caso el tratamiento de circonia el único tratamiento de óxido inorgánico húmedo aplicado al intermedio de pigmento. De nuevo, se consigue una mejor eficacia de fabricación por medio de la combinación del tratamiento de circonia con la etapa de secado.

5 Ejemplo 6 y Ejemplo Comparativo 6

10 Se dispersó en agua un intermedio de pigmento de dióxido de titanio en forma de partículas obtenido a partir de oxidación en fase de vapor de tetracloruro de titanio que contenía 0,8% de alúmina en su red cristalina, en presencia de 0,18% en peso (basado en el pigmento) de dispersante de hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la dispersión a un valor mínimo de 9,5, para conseguir una dispersión acuosa con un contenido de sólidos de 35% en peso. Se molió con arena la suspensión de dióxido de titanio resultante, empleando una relación en peso de arena de circonio con respecto a pigmento de 4 a 1, hasta obtener un tamaño de partícula medio en volumen en el que más que 90% de las partículas presentaban un tamaño menor que 0,63 micrómetros, determinado empleando un Analizador de Tamaño de Partícula Microtrac X100.

15 Se calentó la suspensión resultante, diluida hasta 30% de sólidos en peso, a una temperatura de 60°C y se acidificó hasta un pH de 2,0 empleando ácido sulfúrico concentrado, posteriormente se trató con alúmina de 1%, basado en dióxido de titanio, añadida en forma de disolución acuosa de aluminato de sodio de 357 g/l. Durante la adición de la disolución de aluminato de sodio, se mantuvo el pH de la suspensión entre un valor de 8,0 y 8,5 por medio de la adición de ácido sulfúrico, antes de someterlo a digestión durante 15 minutos a 60°C. Después de ello, se ajustó el pH de la suspensión de pigmento a un valor de 6,2 con ácido sulfúrico adicional, seguido de digestión durante un período adicional de 15 minutos a 60°C, con un re-ajuste final del pH hasta un valor de 6,2. Se filtró la suspensión en caliente.

20 Se lavó la torta filtrante resultante con una cantidad de agua a 60°C y con pH de 7,0, igual al peso del pigmento recuperado. Posteriormente, la torta filtrante lavada se re-dispersó en agua con agitación en presencia de 0,35% en peso, basado en el pigmento, de trimetilolpropano y 1% en peso, basado en el pigmento, de una disolución acuosa de carbonato de circonilamonio de 45% en peso (20% activo de equivalente de circonia), representando 0,2% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado, para dar lugar a una suspensión de dióxido de titanio que contenía aproximadamente 35% en peso del pigmento. Se secó por pulverización la dispersión de pigmento resultante empleando un dispositivo de secado por pulverización APV Nordic PSD52, al tiempo que se mantenía la temperatura de entrada en el dispositivo de secado a aproximadamente 280°C, para dar lugar a un polvo de pigmento seco. A continuación se sometió el polvo de pigmento seco a micronizado por corriente de vapor, empleando una relación en peso de corriente de vapor con respecto a pigmento de 2,5, con una presión en el inyector de la corriente de vapor de 146 psi y una presión de anillo del dispositivo de micronizado de 118 psi, completando la preparación del pigmento acabado.

25 Como ejemplo comparativo, se repitió el mismo procedimiento anterior, pero en ausencia de la adición del reactivo de carbonato de circonilamonio sobre la torta filtrante semi-sólida lavada.

30 Se sometió a ensayo el pigmento de la invención para evaluar el contenido de circonia y se sometieron a ensayo ambos pigmentos para evaluar la actividad foto-catalítica como en el Ejemplo 1. La Tabla 6 muestra los resultados.

Tabla 6

Contenido de circonia del pigmento y Valor de Actividad Foto-catalítica		
Muestra de pigmento	Contenido de circonia medido (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 6	0,20	16
Ejemplo Comparativo 6	ninguno	27

40 El Ejemplo 6 ilustra el nuevo proceso de la presente invención en el que se deposita circonia sobre un pigmento de dióxido de titanio, durante el proceso de secado del pigmento, presentando el pigmento depositado sobre él, en una etapa previa, un tratamiento superficial de óxido inorgánico de 1,0% de alúmina (en peso del pigmento). Se consigue una eficacia de preparación mejorada a través de la combinación de tratamiento de circonia y la etapa de secado. El pigmento de dióxido de titanio resultante podría resultar particularmente útil en la fabricación de productos para uso final y de composiciones que comprenden plásticos con pigmentos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar dióxido de titanio tratado con circonia, que comprende las etapas de:
 - a) formar una mezcla que comprende un material de dióxido de titanio en agua;
 - b) moler en húmedo dicha mezcla;
 - 5 c) tras la etapa (b), depositar sobre dicho material de dióxido de titanio molido en húmedo uno o más óxidos inorgánicos que se escogen entre óxidos de aluminio, boro, cerio, fósforo, silicio, estaño, titanio y circonio;
 - d) ajustar el pH de la suspensión resultante de la etapa (c) a un valor entre 5 y 9, con el fin de flocular dicho material de dióxido de titanio para recuperarlo por medio de filtración a vacío o filtración a presión;
 - e) retirar dicho material de dióxido de titanio de dicha mezcla por medio de filtración a vacío o filtración a presión;
 - f) lavar dicho material de dióxido de titanio recuperado por filtración;
 - 10 g) convertir el material lavado de dióxido de titanio en una dispersión fluida por medio de la adición de uno o más reactivos de circonio, alcalinos, solubles en agua que se escogen entre carbonato de circonilamonio, carboxilatos de circonilamonio solubles en agua y sus mezclas;
 - h) secar la dispersión para dar lugar a un polvo seco de dióxido de titanio tratado superficialmente con circonia.
- 15 2. El proceso que se define en la reivindicación 1, en el que el material de dióxido de titanio es un intermedio de dióxido de titanio de rutilo producido a partir de tetracloruro de titanio empleando una etapa de oxidación en fase de vapor.
- 20 3. El proceso que se define en la reivindicación 2, en el que el material de dióxido de titanio se comporta de acuerdo con una estructura de red cristalina, y que se caracteriza por que, aparte de cualquier óxido inorgánico formado en la red cristalina del intermedio de dióxido de titanio durante la etapa de oxidación en fase de vapor, no se ha depositado ningún óxido inorgánico de forma considerable sobre dicho material de dióxido de titanio antes de la etapa c) o de la etapa g).
- 25 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que después de la adición de uno o más reactivos de circonio, alcalinos y solubles en agua, la dispersión de fluido resultante se caracteriza por que el contenido de sólidos de dióxido de titanio es de al menos 50% en peso.
5. El proceso que se define en la reivindicación 4, en el que la dispersión de fluido resultante se caracteriza por que el contenido de sólidos de dióxido de titanio es de al menos 55% en peso.
- 30 6. El proceso que se define en la reivindicación 5, en el que la dispersión de fluido resultante se caracteriza por que el contenido de sólidos de dióxido de titanio es de al menos 60% en peso.
7. El proceso que se define en la reivindicación 1, en el que uno o más reactivos de circonio alcalinos y solubles en agua se escogen entre carbonato de circonilamonio, acetato de circonilamonio, formiato de circonilamonio y mezclas de cualquiera de ellos.
8. El proceso que se define en la reivindicación 1, en el que se añaden uno o más reactivos de circonio alcalinos y solubles en agua en forma de disolución acuosa, en el que el reactivo o reactivos de circonio están presentes en una concentración de entre 20 y 50%.
- 35 9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la cantidad de reactivos de circonio solubles en agua empleada representa entre 0,05 y 1,5% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la cantidad empleada de reactivos de circonio solubles en agua representa entre 0,1% y 0,5% en peso del pigmento acabado en cuanto a circonia depositado.
- 40 11. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de secado se lleva a cabo mediante secado por pulverización de la dispersión.