



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 366 765**

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08743324 .9**

(96) Fecha de presentación : **25.04.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2142605**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

(54) Título: **Fabricación de pigmentos de dióxido de titanio tratados con óxido mixto coprecipitado.**

(30) Prioridad: **03.05.2007 US 799876**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2011

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

(72) Inventor/es: **Craig, Daniel, H. y**
Goparaju, Venkata Rama, Rao

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 366 765 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

Fabricación de pigmentos de dióxido de titanio tratados con óxido mixto coprecipitado

5 La presente invención se refiere a procedimientos para fabricar pigmentos de dióxido de titanio que incluyen un óxido inorgánico mixto coprecipitado o tratamiento de superficie con óxido/fosfato mixto. Los pigmentos resultantes son útiles en muchas industrias, incluidas las industrias de revestimientos, papel y plásticos.

10 El dióxido de titanio se usa como opacificante y colorante en muchas industrias, incluidas las industrias de revestimientos, papel y plásticos. En general, la eficacia del pigmento en dichas aplicaciones depende de con cuanta homogeneidad se pueda dispersar el pigmento en un revestimiento, en plástico o en papel. Por este motivo, los pigmentos se manipulan bien, en general, en forma de un polvo finamente dividido. No obstante, los polvos de dióxido de titanio son, inherentemente, polvorientos y con frecuencia exhiben malas características de flujo del polvo, especialmente durante la formulación, la formación de compuestos y la fabricación de los productos finales. Aunque
15 mediante prácticas de fabricación conocidas se pueden obtener polvos de flujo libre con bajas propiedades de espolvoreo, estos polvos normalmente exhiben reducidas propiedades opacificantes.

Con este fin se han desarrollado procedimientos químicos de modificación de pigmentos de dióxido de titanio para conseguir el equilibrio deseado de opacidad del pigmento y características de flujo. Por ejemplo, en la técnica se sabe que las propiedades de humectación y de dispersión de los pigmentos de dióxido de titanio se pueden mejorar mediante exposición de un intermedio de dióxido de titanio (producido mediante un procedimiento con sulfato o cloruro) a ciertos tratamientos inorgánicos mediante el depósito de recubrimientos de óxido de metal inorgánico y/o de hidróxido metálico sobre la superficie del dióxido de titanio. Normalmente, estos tratamientos se consiguen mediante:
20

- (1) dispersión del material intermedio (o bruto) en un medio acuoso usando un agente de dispersión, tal como un polifosfato,
- (2) opcionalmente molidura en húmedo de la pasta resultante hasta conseguir un cierto tamaño de partícula deseado,
- 30 (3) precipitación de uno o más óxidos inorgánicos, tales como sílice o alúmina, sobre las superficies de las partículas de la pasta de dióxido de titanio,
- (4) recuperación del pigmento de dióxido de titanio tratado con óxido inorgánico de la pasta acuosa mediante filtración,
- (5) lavado del producto filtrado para eliminar sales e impurezas,
- 35 (6) secado del producto filtrado lavado, y
- (7) molidura en seco del pigmento seco usando un molino de energía fluida.

Normalmente, el depósito mediante tratamiento en húmedo de óxidos inorgánicos de acuerdo con la etapa (3) se consigue, para los pigmentos tratados con más de un óxido inorgánico, de un modo secuencial, los óxidos inorgánicos de uno en uno. No obstante, también se sabe tratar químicamente los intermedios de pigmentos de dióxido de titanio con óxidos inorgánicos mixtos coprecipitados. Aparte de reducir el número total de tratamientos de superficie inorgánicos que se van a realizar, los pigmentos de dióxido de titanio que portan tratamientos de óxido inorgánico mixto coprecipitados funcionan de forma diferente en comparación con los pigmentos en los que los mismos óxidos inorgánicos se añaden de forma secuencial.
40

En una serie de referencias se describen, o al menos se sugiere, pigmentos de dióxido de titanio, incluido el tratamiento de superficie con óxido inorgánico mixto coprecipitado. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 2.913.419 divulga un amplio abanico de partículas, incluidas partículas de dióxido de titanio, tratadas en superficie con silicatos codepositados que contienen sílice densa y/u óxidos metálicos seleccionados del grupo de silicatos y óxidos de metales que forman silicatos insolubles a un pH entre cinco y doce, incluidos silicatos y óxidos de aluminio, estaño, cinc y circonio.
45

La patente de EE.UU. 3.513.007 reivindica un procedimiento mejorado para recubrir partículas de pigmento de dióxido de titanio que comprende el tratamiento de partículas de pigmento de dióxido de titanio en un medio acuoso, en dos etapas secuenciales, primera con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos hidrosolubles hidrolizables de silicio, titanio, circonio y fosfatos, y, la segunda, con al menos un compuesto hidrosoluble hidrolizable de aluminio, cerio, calcio o mezclas de los mismos, al tiempo que se mantiene el pH de la suspensión en el intervalo de seis a diez. Se dice que los pigmentos producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención exhiben mayores resistencia al tinte y brillo cuando se incorporan en pinturas.
50

La patente de Gran Bretaña 1.256.421 describe un procedimiento mejorado para tratar partículas de óxido metálico que ya se han tratado con un recubrimiento de uno o más óxidos u óxidos hidrosolubles de titanio, aluminio, cerio, silicio, cinc, circonio o un fosfato, con una solución acuosa alcalina de sal de aluminio hidrolizable para proporcionar un segundo recubrimiento de alúmina. Ejemplos específicos de los recubrimientos iniciales de óxido mixto comprenden
60 óxido de titanio/alúmina u óxido de circonio/alúmina. Se dice que dichos tratamientos tienen como resultado una durabilidad mejorada del pigmento y mejores propiedades de brillo.

La patente de EE.UU. nº 3.649.322 divulga un dióxido de titanio pigmentario encapsulado en silicato de aluminio, combinando una elevada resistencia al tinte y una elevada durabilidad en las composiciones de recubrimiento, que se prepara mediante coprecipitación de óxido de silicio hidroso con óxido de aluminio hidroso en pasta acuosa para formar un recubrimiento denso de silicato de aluminio. Cuando el recubrimiento denso de silicato de aluminio se aplica en una sola etapa, el pigmento se trata después con un recubrimiento adicional de óxido de aluminio.

La patente de EE.UU. nº 3.825.438 reivindica un procedimiento para recubrir pigmentos de dióxido de titanio con al menos un óxido hidroso de un metal, que comprende mezclar una dispersión acuosa del pigmento de dióxido de titanio con al menos un compuesto hidrosoluble hidrolizable de un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, titanio, cerio, silicio y cinc, después, añadir a la dispersión un alcohol polihídrico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y de dos a ocho átomos de carbono, y, por último, precipitar un óxido hidroso del metal sobre la superficie de las partículas de dióxido de titanio efectuando un cambio en el pH de la dispersión. Los ejemplos enseñan tratamientos coprecipitados derivados de soluciones mixtas de sulfato de titanio y de sulfato de aluminio. Los pigmentos producidos mediante el procedimiento de la invención se pueden usar en una amplia variedad de productos, incluidas pinturas, plásticos y papel.

La patente de EE.Uu. nº 4.052.224 trata un procedimiento para tratar un pigmento de dióxido de titanio usando, en primer lugar, una solución mixta de compuestos hidrosolubles de aluminio, circonio y titanio, y, después, proporcionar un tratamiento de superficie inorgánica final con un fosfato de aluminio. Los pigmentos resultantes se describen como particularmente útiles en la fabricación de pinturas que tienen actividad fotoquímica reducida y en la fabricación de laminados de papel.

La patente de EE.UU. nº 4.115.144 describe la coprecipitación de óxidos metálicos (tales como, por ejemplo, alúmina y óxido de titanio) en un pigmento de dióxido de titanio, mediante disolución de compuestos hidrosolubles que precipiten como la forma de óxido metálico mixto deseado, o se conviertan en la misma, en agua, y, después, añadir esta solución a una dispersión acuosa de dióxido de titanio y precipitar los óxidos metálicos en condiciones alcalinas como a través de la adición de hidróxido sódico. Tras la filtración y el lavado, el dióxido de titanio recubierto y lavado se envejece en caliente en presencia de agua en condiciones alcalinas, describiéndose la etapa de envejecimiento en caliente como necesaria para evitar las dificultades de procesamiento y proporcionar "características de carga y pH adecuadas".

La patente de EE.UU. nº 4.328.040 describe un procedimiento para la producción de pigmentos de dióxido de titanio con "mejor resistencia a la disgregación y mejor retención de brillo", en el que los óxidos y/o fosfatos de titanio, circonio, aluminio y "silicio se aplican al dióxido de titanio añadiendo complejos de carbonato de circonio alcalino de los metales alcalinos o amonio a una suspensión de pigmento alcalino acuoso y, después, añadir una solución de los compuestos disueltos de titanio y/o aluminio y/o silicio y/o fósforo para precipitar lentamente los óxidos y/o los fosfatos sobre el pigmento.

La patente de EE.UU. nº 4.405.376 proporciona un pigmento de dióxido de titanio y un procedimiento para fabricar el mismo, en el que el pigmento comprende una partícula pigmentaria con núcleo de dióxido de titanio, un revestimiento interno mixto de óxidos hidrosos de estaño y circonio, y un recubrimiento externo de un óxido hidroso de aluminio.

La patente nº 4.450.012 divulga pigmentos recubiertos de fase mixta de rutilo que tienen un primer recubrimiento de un óxido o mezcla de óxidos de titanio, circonio o estaño y un posterior recubrimiento de un óxido de aluminio. Los pigmentos resultantes exhiben una tendencia mejorada contra la floculación en lacas endurecidas con catalizadores ácidos.

La patente nº 4.759.800 describe un procedimiento para tratar químicamente pigmentos de dióxido de titanio, en el que primero se deposita el óxido de titanio a partir de una solución de oxiclورو de titanio y, después, se realiza un tratamiento exterior con alúmina. Muchos ejemplos ilustran el codepósito, o coprecipitación, de otros óxidos metálicos junto con el óxido de titanio depositado, incluidas las combinaciones de óxido de titanio/alúmina, óxido de titanio/óxido de circonio y óxido de circonio/óxido de titanio/sílice. Los pigmentos resultantes exhiben, supuestamente, mejor resistencia a la corrosión y mejores propiedades ópticas.

La patente de EE.UU. nº 4.781.761 divulga que el codepósito de óxido de boro con sílice, preferentemente a partir de una solución maestra que contiene silicato de sodio y borato de sodio hidrosolubles, permite la formación de densos recubrimientos de silicato sobre las partículas de dióxido de titanio a temperaturas de procesamiento menores que las usadas anteriormente para conseguir recubrimientos de sílice densos. Los pigmentos resultantes que contienen sílice modificados con óxido de boro son fotorresistentes y exhiben excelentes brillo y capacidad de dispersión.

La patente de EE.UU. Nº 5.753.025 divulga un procedimiento para fabricar un pigmento de dióxido de titanio con rutilo adecuado para usar en la elaboración de recubrimientos que tienen brillo mejorado, mediante el codepósito de bórico con sílice, seguido de tratamiento con un óxido de aluminio.

La patente de EE.UU. nº 7.135.065 describe la producción de pigmentos de dióxido de titanio en los que se añaden soluciones acuosas de compuestos hidrosolubles de estaño y circonio, así como al menos uno más de aluminio, silicio y titanio a una suspensión acuosa de material base de dióxido de titanio mantenido a un pH no superior a 3 o menor de 10 y, después, el valor de pH de la suspensión se ajusta a entre 6 y 8 para producir los correspondientes óxidos que se van a depositar sobre el material base de dióxido de titanio.

La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 20040025749 A1 divulga un procedimiento para la preparación de pigmento de dióxido de titanio que exhibe una elevada resistencia a coger una coloración grisácea y una elevada potencia de ocultamiento, en el que el valor de pH de una suspensión de material de dióxido de titanio, un compuesto de fósforo, un compuesto de titanio y un compuesto de aluminio se ajusta a aproximadamente 9, seguido de la adición de un compuesto de magnesio al tiempo que se mantiene el valor de pH por encima de aproximadamente 8,5.

La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 20050011408 A1 describe un procedimiento para el tratamiento de superficie de un pigmento de dióxido de titanio, que comprende las etapas de: a) añadir un componente de aluminio y un componente de fósforo a una suspensión de dióxido de titanio al tiempo que se mantiene el valor del pH de la suspensión a un valor superior o igual a diez; y, después b) añadir un componente ácido a la suspensión hasta que el valor de pH sea menor a nueve. También se enseña que junto con el componente de aluminio y el componente de fósforo también se pueden añadir a la suspensión de la etapa a) otras soluciones de sales metálicas, tales como sales de cerio, de titanio, de silicio, de circonio o de cinc, precipitándose éstas juntas después sobre la superficie de la partícula en la etapa b) como fosfato u óxido hidratado.

La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 20060032402 A1 se refiere a partículas de pigmento de dióxido de titanio que tienen dos o más capas depositadas sobre ellas, en las que al menos una de las dos o más capas es una capa de dióxido de silicio denso que comprende dióxido de silicio que no contiene una cantidad significativa de átomos de un metal aparte del silicio, y en las que al menos una de las dos o más capas es una capa de dióxido de silicio denso que contiene una cantidad significativa de óxidos coprecipitados de iones metálicos o mezclas de iones metálicos aparte del silicio. Los pigmentos resultantes son resistentes a la corrosión y particularmente adecuados para usar en recubrimientos de superficie y plásticos.

La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 20060034739 A1 se refiere a un procedimiento para el tratamiento de dióxido de titanio que se caracteriza porque, junto con los óxidos hidrosos de estaño y circonio, al menos otro del grupo que consiste en aluminio, silicio y titanio adicionalmente se coprecipita sobre la superficie de la partícula. El pigmento tratado se trata después con un óxido de aluminio. En comparación con la técnica anterior, los pigmentos resultantes demuestran otra mejora en la fotoestabilidad al tiempo que conservan buenas propiedades ópticas y son particularmente adecuados para usar en pinturas, recubrimientos y plásticos.

El documento EP 595471 proporciona un procedimiento para recubrir partículas inorgánicas, en particular partículas de pigmento de dióxido de titanio con sílice amorfa densa en la que una suspensión de las partículas inorgánicas se recubre añadiendo un ácido a una solución de un silicato, preferentemente un silicato de metal alcalino. Durante al menos parte de la adición, la suspensión se somete a los efectos de vibraciones ultrasónicas. Los recubrimientos de sílice amorfa densa se pueden producir usando este procedimiento a temperaturas de aproximadamente 60 °C.

A pesar de los muchos pigmentos de dióxido de titanio descritos de este modo como que tienen óxidos inorgánicos mixtos aplicados mediante coprecipitación o codepósito, no obstante, ninguna de las referencias mencionadas anteriormente prevén o sugieren las eficiencias del procedimiento que permite la presente invención y descrito con mayor detalle más adelante, ni la consistencia y uniformidad del producto de las mejoras por incorporación del coprecipitante realizadas a través de la presente invención.

La presente invención se refiere a procedimientos simplificados y mejorados para fabricar pigmentos de dióxido de titanio, incluido un tratamiento de superficie mediante el cual una pluralidad de óxidos inorgánicos o una combinación de uno o más óxidos inorgánicos con uno o más fosfatos inorgánicos se aplica a un pigmento base de dióxido de titanio.

En una primera realización, un procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de a) preparar una pasta alcalina acuosa de pigmento base de dióxido de titanio a partir de un procedimiento con sulfato o cloruro y en la que se ha disuelto al menos una fuente acuosa soluble en álcali de un óxido inorgánico, b) disolver al menos una fuente acuosa soluble en ácido de un óxido inorgánico y/o al menos una sal acuosa soluble en ácido de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua, en una solución acuosa de ácido sulfúrico, después c) añadir gradualmente dicha solución de ácido sulfúrico a la pasta acuosa alcalina de pigmento base de dióxido de titanio, siendo la cantidad de solución de ácido sulfúrico añadido suficiente para alcanzar un valor de pH final de la pasta entre aproximadamente 6 a aproximadamente 8,5.

En una segunda realización, un procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de a) disolver al menos una fuente acuosa soluble en ácido de un óxido inorgánico y/o al menos una sal acuosa soluble en ácido de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua, en una solución acuosa de ácido sulfúrico, b)

disolver al menos una fuente acuosa soluble en álcali de un óxido inorgánico en una solución acuosa alcalina, c) después añadir gradualmente tanto dicha solución de ácido sulfúrico como dicha solución acuosa alcalina a una pasta acuosa alcalina de pigmento base de dióxido de titanio procedente de un procedimiento de sulfato o cloruro, siendo las cantidades añadidas de estas soluciones tales que se alcanza un valor de pH final de la pasta entre aproximadamente 6 a aproximadamente 8,5.

En la primera realización, se proporciona un procedimiento mejorado para la coprecipitación de óxidos inorgánicos mixtos o combinaciones de óxido/fosfato sobre un pigmento base de dióxido de titanio, en el que el procedimiento comprende, preferentemente, las etapas siguientes:

- (a) formar una mezcla que comprende pigmento base de dióxido de titanio en agua, habiéndose producido dicho pigmento base de dióxido de titanio mediante un procedimiento de sulfato o un procedimiento de cloruro basado en oxidación en fase vapor y en la que, opcionalmente, se ha depositado sobre dicho pigmento base de dióxido de titanio al menos un óxido inorgánico de tratamiento en húmedo seleccionado del grupo que consiste en óxidos inorgánicos de aluminio, boro, fósforo, silicio, titanio y circonio;
- (b) añadir a la pasta de la etapa (a) al menos una sal acuosa de óxido soluble en álcali seleccionada del grupo que consiste en las sales acuosas de óxido soluble en álcali de aluminio, boro, fósforo y silicio.;
- (c) disolver i) al menos una sal acuosa soluble en ácido seleccionada del grupo que consiste en las sales acuosas solubles en ácido de aluminio, cerio, estaño, titanio y circonio y/o ii) al menos una sal acuosa soluble en ácido de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua, en una solución acuosa de ácido sulfúrico.
- (d) añadir gradualmente a la pasta preparada en la etapa (b) dicha solución preparada en la etapa (c) en una cantidad suficiente para alcanzar un valor de pH de la pasta final de aproximadamente 4 a aproximadamente 8,5, de modo que se facilita una coprecipitación completa, uniforme y consistente de los óxidos inorgánicos mixtos y/o óxido(s) inorgánico(s) y fosfato(s); y
- (e) tras la etapa (d), depositar, opcionalmente, un óxido de aluminio de tratamiento en húmedo sobre las partículas de dióxido de titanio en la pasta preparada en la etapa (d), al tiempo que mantiene el pH de dicha pasta entre aproximadamente 4 a aproximadamente 8,5.

En la segunda realización, un procedimiento para la coprecipitación de óxidos orgánicos mixtos sobre el pigmento base de dióxido de titanio comprende, preferentemente:

- (a) formar una mezcla que comprende pigmento base de dióxido de titanio en agua, habiéndose producido dicho pigmento base de dióxido de titanio mediante un procedimiento de sulfato o un procedimiento de cloruro basado en oxidación en fase vapor y en la que, opcionalmente, se ha depositado sobre dicho pigmento base de dióxido de titanio al menos un óxido inorgánico de tratamiento en húmedo seleccionado del grupo que consiste en óxidos inorgánicos de aluminio, boro, fósforo, silicio, titanio y circonio;
- (b) formar una solución acuosa de al menos una sal acuosa de óxido soluble en álcali procedente del grupo que consiste en las sales acuosas de óxido soluble en álcali de aluminio, boro, fósforo y silicio;
- (c) disolver en una solución acuosa de ácido sulfúrico i) al menos una sal acuosa soluble en ácido seleccionada del grupo que consiste en las sales acuosas solubles en ácido de aluminio, cerio, estaño, titanio y circonio y/o ii) al menos otra sal acuosa soluble en ácido del grupo que consiste en las sales acuosas solubles en ácido de aluminio, cerio, magnesio, titanio, cinc y circonio.
- (d) añadir gradualmente a la pasta resultante en la etapa (b) en dos corrientes del procedimiento distintas, dichas soluciones preparadas en las etapas (b) y (c) en cantidades suficientes para alcanzar un valor de pH de la pasta final de aproximadamente 4 a aproximadamente 8,5, de modo que se facilita una coprecipitación completa, uniforme y consistente de los óxidos inorgánicos mixtos y/o óxido(s) y fosfato(s); y
- (e) tras la etapa (d), depositar, opcionalmente, un óxido de aluminio de tratamiento en húmedo al tiempo que mantiene el pH de dicha pasta en un valor entre aproximadamente 4 a aproximadamente 8,5.

Las partículas de pigmento de dióxido de titanio tratadas resultantes normalmente se procesan además mediante varias etapas de fabricación adicionales tal como se indica más adelante, incluidas filtración, lavado, secado y molturación de energía fluida, en presencia o ausencia de aditivos funcionales adicionales conocidos, para dar un pigmento terminado adecuado para usar en recubrimientos, papel plásticos y cosméticos.

La disolución de la fuente acuosa soluble en ácido del óxido inorgánico y/o el fosfato insoluble en agua en la solución acuosa de ácido sulfúrico del modo de la presente invención, antes del ajuste del valor de pH de la pasta con la solución de ácido sulfúrico, proporciona un procedimiento simplificado para alcanzar tratamientos con óxido y/o fosfato coprecipitados en el que se usa menos corrientes de adición de reactivo requeridas. Además, aunque la coprecipitación de óxidos inorgánicos tal como se lleva a cabo en las patentes de EE.UU. nº 4.115.144, 4.328.040 y 7.135.065, por ejemplo, es un procedimiento discontinuo, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo, en cualquiera de las realizaciones, de forma discontinua o más preferentemente, de forma continua. Los expertos en la técnica apreciarán con facilidad que para los materiales producidos a escala muy grande, como los pigmentos de dióxido de titanio, la capacidad para llevar a cabo un procedimiento de tratamiento de superficie sobre una base continua ofrece beneficios y ventajas muy significativos.

Además, también se consigue mayor consistencia del producto en comparación con los pigmentos tratados con óxido mixto producidos mediante los procedimientos anteriores. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se especula que la mezcla íntima a nivel molecular que se produce al disolver la fuente soluble en ácido de óxido inorgánico en el mismo reactivo de ácido sulfúrico como se usa para precipitar el óxido inorgánico soluble en álcali permite una coprecipitación más uniforme de óxido inorgánico y/o fosfato, en consecuencia, permitiendo también un incremento del control y mayor uniformidad de las estequiometrías del óxido mixto y/o fosfato durante el procedimiento de coprecipitación, en comparación con los procedimientos de la técnica anterior. Por tanto, el procedimiento de la presente invención permite mayor "ajuste fino" de las propiedades finales del pigmento.

En general, se puede procesar cualquier tipo de material de dióxido de titanio de acuerdo con la presente invención. Se prefiere el pigmento base de dióxido de titanio con rutilo producido a partir del procedimiento de sulfato o cloruro. El más preferido es el dióxido de titanio con rutilo que se ha producido mediante el procedimiento del cloruro a partir de tetracloruro de titanio usando una etapa de oxidación en fase vapor. El material de dióxido de titanio puede también contener una cantidad de alúmina, del cloruro de aluminio, que se ha añadido de forma convencional como ayuda para la rutilización durante la etapa de oxidación en fase de vapor junto con el tetracloruro de titanio. Otros óxidos inorgánicos durante la etapa de oxidación también pueden estar presentes en la medida que un experto en la técnica pueda desear incorporar otros materiales inorgánicos oxidables en la etapa de oxidación, como se ha descrito o sugerido en otros lugares para varios fines, por ejemplo para el control del tamaño de la partícula; véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 3.856.929, 5.201.949, 5.922.120 y 6.562.314.

La pasta acuosa del pigmento base de dióxido de titanio pueden emplearse de forma útil a concentraciones de aproximadamente 5 % en peso de dióxido de titanio hasta aproximadamente 65 % en peso de dióxido de titanio. Se prefieren las concentraciones de aproximadamente 15 % en peso de dióxido de titanio hasta aproximadamente 45 % en peso. Las más preferidas son las concentraciones de aproximadamente 25 % en peso de dióxido de titanio hasta aproximadamente 40% en peso.

Concerniente a la etapa (a) en ambos aspectos de la presente invención, el óxido inorgánico de tratamiento en húmedo opcional se puede aplicar usando cualquiera de los procedimientos conocidos que efectúan el depósito de óxidos inorgánicos sobre el dióxido de titanio. El número de tratamientos, y el modo de su aplicación, no es crucial, y los expertos en la técnica conocen varias posibilidades, de modo que no es necesario facilitar más detalles sobre este aspecto. No obstante, a modo de ejemplo de los protocolos de tratamiento de óxido inorgánico conocidos, para aplicaciones finales de plásticos, las patentes de EE.UU. nº 5.332.433 y 5.700.318 describen protocolos de tratamiento inorgánico, como también lo hacen las patentes de EE.UU. nº 5.203.916 y 5.976.237 para aplicaciones finales de recubrimientos. Normalmente, el óxido de tratamiento en húmedo opcional, cuando se deposita, está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 % hasta aproximadamente 5 % en peso calculado en el pigmento tratado.

La fuente soluble en álcali de óxido inorgánico se puede añadir a la pasta acuosa de las partículas de dióxido de titanio como una solución de sal acuosa de óxido, conteniendo dicha solución de aproximadamente 1 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso de la sal soluble en álcali disuelta. Se prefieren las soluciones acuosas que contienen de aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 40 % en peso de la sal soluble en álcali disuelta. Son más preferidas las soluciones acuosas que contienen de aproximadamente 15 % en peso hasta aproximadamente 35 % en peso de la sal soluble en álcali disuelta. Se prefieren las sales de sodio y de potasio, o mezclas de las mismas.

La solución acuosa de ácido sulfúrico comprende ácido sulfúrico en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 98 % en peso de la solución, pero, preferentemente, es de aproximadamente 20 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso del ácido sulfúrico disuelto y, más preferentemente, comprende de aproximadamente 25 % en peso hasta aproximadamente 40 % en peso del ácido sulfúrico disuelto.

La fuente soluble en ácido de óxido inorgánico y/o la sal soluble en ácido de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua se pueden disolver en la solución de ácido sulfúrico acuoso a partir de una solución de sal metálica acuosa previamente preparada o a partir de una sal sólida, conteniendo, en última instancia, dicha solución de ácido sulfúrico, sales solubles en ácido disueltas en cantidades calculadas para alcanzar de aproximadamente 0,05 % hasta aproximadamente 8 % del óxido y/o fosfato coprecipitado en peso sobre la base del óxido de titanio. Se prefiere la sal disuelta soluble en ácido en una cantidad calculada para alcanzar de aproximadamente 0,1 % hasta aproximadamente 5 % del óxido y/o fosfato coprecipitado en peso sobre la base de dióxido de titanio. Más preferida es la sal disuelta soluble en ácido en una cantidad calculada para alcanzar de aproximadamente 0,2% hasta aproximadamente 2,0% del óxido y/o fosfato coprecipitado en peso sobre la base de dióxido de titanio. Se prefieren las sales metálicas acetato, cloruro, nitrato y sulfato.

Normalmente, los óxidos y/o fosfatos inorgánicos mixtos de tratamiento en húmedo se depositan de acuerdo con el procedimiento de la presente invención en cantidades como una suma aditiva de aproximadamente 0,2 % hasta aproximadamente 10 % en peso calculadas sobre el pigmento tratado, preferentemente de aproximadamente 0,5 % hasta aproximadamente 8 % en peso calculado sobre el pigmento tratado, más preferentemente de Aproximadamente 1,0 % hasta aproximadamente 5% en peso calculado sobre el pigmento tratado, en el que la

proporción en peso del óxido y/o fosfato depositado procedente de la fuente soluble en álcali de un óxido y/o fosfato inorgánico y el óxido y/o fosfato depositado procedente de la fuente soluble en ácido de un óxido y/o fosfato inorgánico es de entre aproximadamente 30: 1 a aproximadamente 1:10. Se prefiere una proporción entre 20: 1 a aproximadamente 1: 1. Más preferida es una proporción entre aproximadamente 15:1 a aproximadamente 2: 1.

Concerniente a la etapa (e) en ambos aspectos de la presente invención, el óxido de aluminio de tratamiento en húmedo opcional se puede aplicar usando cualquiera de los procedimientos conocidos que depositan óxidos de aluminio sobre el dióxido de titanio. Normalmente, cuando está presente, el óxido de aluminio de tratamiento en húmedo está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 % hasta aproximadamente 5 % en peso calculado en el pigmento tratado. El óxido de aluminio de tratamiento en húmedo opcional también puede tener opcionalmente codepositado en él óxidos y/o fosfatos codepositados.

El procesamiento adicional de las partículas de pigmento de dióxido de titanio tratadas en húmedo se puede conseguir mediante filtración usando un sistema de filtración de tipo vacío o un sistema de filtración de tipo presión, lavado y secado, usando cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica. Para el secado, esto incluiría secado al vacío, secado neumático con agitación o secado por pulverización para producir un polvo de pigmento de dióxido de titanio seco. El procedimiento preferido es secado por pulverización. El producto seco producido de este modo se puede moler opcionalmente hasta una distribución del tamaño de partícula final deseada usando, por ejemplo, micronización en vapor convencional en presencia o ausencia de aditivos funcionales adicionales como se conoce en la técnica.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar realizaciones específicas de la presente invención, sin pretender limitar o restringir el alcance de la invención tal como se divulga en el presente documento. Las concentraciones y porcentajes se expresan en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

El pigmento de dióxido de titanio particulado intermedio obtenido de la oxidación de fase vapor de tetracloruro de titanio que contiene 1,0% de alúmina se dispersó en agua en presencia de 0,15 % en peso (en base al pigmento) de dispersante hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido sódico para ajustar el pH de la dispersión hasta un valor de 9,5 o mayor, para alcanzar una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 35 % en peso. La pasta de dióxido de titanio resultante se molió hasta obtener una arena usando una proporción en peso entre la arena de circonio y el pigmento de 4 a 1 hasta alcanzar un tamaño de partícula medio en volumen en el que más del 90% de las partículas eran menores de 0,63 micrómetros, determinando usando un analizador de tamaños de partícula Microtrac X100 (Microtrac Inc. Montgomeryville, PA).

La pasta resultante, diluida al 30% de sólidos en peso, se calentó hasta 90 °C y después se trató con 3,0 % calculado en sílice en peso del pigmento final, de silicato sódico, añadido durante 20 minutos en forma de una solución de silicato sódico acuoso de 250 gramos/litro. Manteniendo la temperatura a 90 °C, el pH de la pasta se disminuyó lentamente hasta un pH de 5,0 durante un periodo de 55 minutos mediante la adición lenta de 36 % en peso de la solución acuosa de ácido sulfúrico, conteniendo dicha solución de ácido sulfúrico oxiclórico de circonio a una concentración calculada para alcanzar un 0,2 % en peso en base al dióxido de titanio del óxido de circonio coprecipitado. Tras un periodo de digestión de 15 minutos a un pH de 5 se añadió alúmina al 2,0% en peso del pigmento final, durante 20 minutos en forma de una solución de aluminato sódico acuoso de 180 gramos/litro, manteniendo el pH de la pasta entre un valor de 8,0 y 8,5 mediante la adición concomitante de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 36%, en la que dicha solución de ácido sulfúrico no contiene ningún otro ingrediente disuelto.

La dispersión se dejó equilibrar a 90 °C durante 15 minutos, punto en el cual el pH de la pasta se reajustó hasta 5,8 antes de la filtración en caliente. La torta de filtro resultante se lavó con una cantidad de agua que se había precalentado hasta 60 °C y preajustado a un pH de 7,0, igual a 1,5 veces el peso estimado del pigmento recuperado.

La torta de filtro semisólida lavada se volvió a dispersar después en agua con agitación y se secó usando un secador por pulverización APV Nordic PSD52 (Invensys APV Silkeborg, Dinamarca), manteniendo una temperatura de entrada en el secador de aproximadamente 280 °C, dando un polvo de pigmento en seco. El polvo de pigmento seco se micronizó después en vapor en presencia de 0,35 % en peso en base al pigmento de trimetilol propano, usando una proporción en peso entre el vapor y el pigmento de 2,5, con una presión del inyector de vapor fijada a 1007 Kpa (146 psi) y una presión del anillo del micronizador fijada a 814 Kpa (118 psi), completando la preparación del pigmento terminado.

El contenido en óxido de circonio del pigmento resultante producido de acuerdo con el procedimiento de la invención se determinó mediante técnicas conocidas de fluorescencia de rayos X usando un espectrómetro PANalytical PW2404 (PANalytical B. V. Almelo, Países Bajos), con calibración adecuada a los patrones y correcciones de matriz.

Para ayudar a determinar el grado de eficacia y uniformidad de la incorporación del óxido de circonio coprecipitado de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se determinó la actividad fotocatalítica del pigmento usando la técnica documentada en T. I. Brownbridge y J. R. Brand, "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide

Pigment", Surface Coatings Australia, Septiembre de 1990, páginas 6-11 (artículo presentado en la 32 Convención Anual de la SCAA, Perth, Wash., septiembre de 1990), como se referencia y describe adicionalmente en la patente de EE.UU. n° 5.730.796. Esto implica las etapas de: (1) colocar aproximadamente 0,2 g del producto de TiO_2 en aproximadamente 40 ml de isopropanol de calidad espectroscópica; (2) exponer la composición de TiO_2 /isopropanol a luz ultravioleta; (3) monitorizar la formación de acetona en la composición de prueba en el tiempo; (4) determinar, mediante análisis de regresión lineal, un índice lineal de formación de acetona en la composición de prueba; y (5) multiplicar el valor del índice calculado por un factor de 1000. El valor resultante (indicado como la pendiente de la actividad fotocatalítica de sensibilidad alta (HSPCA) es proporcionar a la respuesta fotocatalítica del pigmento tras exposición a luz ultravioleta y proporciona una medida del rendimiento frente a la corrosión acelerada de recubrimientos o plásticos que incorporar en producto pigmento. Valores más pequeños indican mayor supresión de la actividad fotocatalítica inherente del pigmento de dióxido de titanio y, por tanto, mayor durabilidad o mayor resistencia a la decoloración, resultantes ambas directamente de la incorporación más eficiente y uniforme de óxidos de circonio coprecipitados en el tratamiento de superficie con sílice.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 1 junto con los resultados comparativos de dos muestras de pigmento terminados; la primera preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente, excepto que el reactivo de oxiclورو de circonio se añadió de forma discontinua al principio de la etapa de depósito de sílice (Ejemplo Comparativo 1A) y la segunda preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente pero en ausencia de la adición de oxiclورو de circonio a la solución de ácido sulfúrico usada durante la etapa de depósito de sílice, reemplazando de este modo el tratamiento con óxido mixto de sílice y óxido de circonio coprecipitados con 3% de sílice depositado (Ejemplo Comparativo 1B).

Tabla 1

Contenido en pigmento de óxido de circonio y valor de la actividad fotocatalítica		
Muestra de pigmento	Contenido en óxido de circonio coprecipitado (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 1	0,20	1,0
Ejemplo Comparativo 1A	0,20	2,3
Ejemplo Comparativo 1B	Ninguno	2,5

El Ejemplo 1 ilustra el nuevo procedimiento de la presente invención, en el que se produce el pigmento de dióxido de titanio habiendo depositado sobre él en dos etapas secuenciales un óxido inorgánico mixto de tratamiento en húmedo que comprende 3,0% de sílice densa coprecipitada con 0,2% de óxido de circonio, seguido de 2,0% de alúmina (los porcentajes se expresan en peso del pigmento. El incremento sustancial del rendimiento de durabilidad (menor valor de HSPCA frente al ejemplo comparativo) del pigmento de la invención indica una incorporación uniforme del óxido de circonio coprecipitado en el tratamiento de sílice. El pigmento de dióxido de titanio resultante es particularmente útil en la producción de artículos y composiciones finales, incluidos plásticos y recubrimientos, especialmente para aplicaciones en exterior.

Ejemplo 2

El pigmento de dióxido de titanio particulado intermedio obtenido de la oxidación de fase vapor de tetracloruro de titanio que contiene 1,0% de alúmina se dispersó en agua en presencia de 0,15 % en peso (en base al pigmento) de dispersante hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido sódico para ajustar el pH de la dispersión hasta un valor de 9,5 o mayor, para alcanzar una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 35 % en peso. La pasta de dióxido de titanio resultante se molió hasta obtener una arena usando una proporción en peso entre la arena de circonio y el pigmento de 4 a 1 hasta alcanzar un tamaño de partícula medio en volumen en el que más del 90% de las partículas eran menores de 0,63 micrómetros, determinando usando un analizador de tamaños de partícula Microtrac X100.

La pasta resultante, diluida al 30% de sólidos en peso, se calentó hasta 90 °C y después se trató con 3,0 % calculado en sílice en peso del pigmento final, de silicato sódico, añadido durante 20 minutos en forma de una solución de silicato sódico acuoso de 250 gramos/litro. Manteniendo la temperatura a 90 °C, el pH de la pasta se disminuyó lentamente hasta un pH de 5,0 durante un periodo de 55 minutos mediante la adición lenta de 36 % en peso de la solución acuosa de ácido sulfúrico, conteniendo dicha solución de ácido sulfúrico sulfato de aluminio disuelto en la misma a una concentración calculada para alcanzar un 0,5% en peso en base al dióxido de titanio del óxido de aluminio coprecipitado. Tras un periodo de digestión de 15 minutos a un pH de 5 se añadió alúmina al 2,0% en peso del pigmento final, durante 20 minutos en forma de una solución de aluminato sódico acuoso de 180 gramos/litro, manteniendo el pH de la pasta entre un valor de 8,0 y 8,5 mediante la adición concomitante de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 36%, en la que dicha solución de ácido sulfúrico no contiene ningún otro ingrediente disuelto.

La dispersión se dejó equilibrar a 90 °C durante 15 minutos, punto en el cual el pH de la pasta se reajustó hasta 5,8 antes de la filtración en caliente. La torta del filtro resultante se lavó con una cantidad de agua que se había

precalentado hasta 60 °C y preajustado a un pH de 7,0, igual a 1,5 veces el peso estimado del pigmento recuperado.

La torta de filtro semisólida lavada se volvió a dispersar después en agua con agitación y se secó usando un secador por pulverización APV Nordic PSD52, manteniendo una temperatura de entrada en el secador de aproximadamente 280 °C, dando un polvo de pigmento en seco. El polvo de pigmento seco se micronizó después en vapor en presencia de 0,35 % en peso en base al pigmento de trimetilol propano, usando una proporción en peso entre el vapor y el pigmento de 2,5, con una presión del inyector de vapor fijada a 1007 Kpa (146 psi) y una presión del anillo del micronizador fijada a 814 Kpa (118 psi), completando la preparación del pigmento terminado.

El contenido en alúmina del pigmento resultante producido de acuerdo con el procedimiento de la invención se determinó mediante técnicas conocidas de fluorescencia de rayos X usando un espectrómetro PANalytical PW2404, con calibración adecuada a los patrones y correcciones de matriz.

Para determinar el grado de eficacia y uniformidad de la incorporación de la alúmina coprecipitada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se determinó la actividad fotocatalítica del pigmento tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Valores más pequeños indican mayor supresión de la actividad fotocatalítica inherente del pigmento de dióxido de titanio y, por tanto, mayor durabilidad o mayor resistencia a la decoloración, resultantes ambas directamente de la incorporación más eficiente y uniforme de óxidos de aluminio coprecipitados en el tratamiento de superficie con sílice.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 2 junto con los resultados comparativos de dos muestras de pigmentos terminados; la primera preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente, excepto que el reactivo de sulfato de aluminio se añadió de forma discontinua al principio de la etapa de depósito de sílice (Ejemplo Comparativo 2A) y la segunda preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente pero en ausencia de la adición de sulfato de aluminio a la solución de ácido sulfúrico usada durante la etapa de depósito de sílice, reemplazando de este modo el tratamiento con óxido mixto de sílice y alúmina coprecipitados con 3% de sílice depositado (Ejemplo Comparativo 2B).

Tabla 2

Contenido en pigmento de óxido de circonio y valor de la actividad fotocatalítica		
Muestra de pigmento	Contenido en alúmina total (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 2	3,5	1,2
Ejemplo Comparativo 2A	3,5	2,0
Ejemplo Comparativo 2B	3,0	2,5

El Ejemplo 2 ilustra el nuevo procedimiento de la presente invención, en el que se produce el pigmento de dióxido de titanio habiendo depositado sobre él en dos etapas secuenciales un óxido inorgánico mixto de tratamiento en húmedo que comprende 3,0% de sílice densa codepositada y 0,5% de alúmina, seguido de 2,0% de alúmina (los porcentajes se expresan en peso del pigmento) El incremento sustancial del rendimiento de durabilidad (menor valor de HSPCA frente al ejemplo comparativo) del pigmento de la invención indica una incorporación uniforme de la alúmina coprecipitada en el tratamiento con sílice. El pigmento de dióxido de titanio resultante es particularmente útil en la producción de artículos y composiciones finales, incluidos plásticos y recubrimientos, especialmente para aplicaciones en exterior.

Ejemplo 3

El pigmento de dióxido de titanio particulado intermedio obtenido de la oxidación de fase vapor de tetracloruro de titanio que contiene 1,0% de alúmina se dispersó en agua en presencia de 0,15 % en peso (en base al pigmento) de dispersante hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido sódico para ajustar el pH de la dispersión hasta un valor de 9,5 o mayor, para alcanzar una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 35 % en peso. La pasta de dióxido de titanio resultante se molió hasta obtener una arena usando una proporción en peso entre la arena de circonio y el pigmento de 4 a 1 hasta alcanzar un tamaño de partícula medio en volumen en el que más del 90% de las partículas eran menores de 0,63 micrómetros, determinando usando un analizador de tamaños de partícula Microtrac X100.

La pasta resultante, diluida al 30% de sólidos en peso, se calentó hasta 90 °C y después se trató con 3,0 % calculado como sílice en peso del pigmento final, de silicato sódico, añadido durante 30 minutos en forma de una solución de silicato sódico acuoso de 250 gramos/litro en paralelo a la adición de 36 % en peso de la solución de ácido sulfúrico para reducir el pH de la pasta a un pH de 5, manteniendo la temperatura a 90 °C. Tras un periodo de digestión de 15 minutos a un pH de 5 se añadió alúmina al 2,0% en peso del pigmento final, durante 20 minutos en forma de una solución de aluminato sódico acuoso de 180 gramos/litro, manteniendo el pH de la pasta a un valor de 7,0 mediante la adición concomitante de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 36%, conteniendo dicha solución

de ácido sulfúrico oxiclورو de circonio disuelto en la misma a una concentración calculada para conseguir 0,2% en peso en base al dióxido de titanio de óxido de circonio coprecipitado.

La dispersión se dejó equilibrar a 90 °C durante 15 minutos, punto en el cual el pH de la pasta se reajustó hasta 5,8 antes de la filtración en caliente. La torta del filtro resultante se lavó con una cantidad de agua que se había precalentado hasta 60 °C y preajustado a un pH de 7,0, igual a 1,5 veces el peso estimado del pigmento recuperado.

La torta de filtro semisólida lavada se volvió a dispersar después en agua con agitación y se secó usando un secador por pulverización APV Nordic PSD52, manteniendo una temperatura de entrada en el secador de aproximadamente 280 °C, dando un polvo de pigmento en seco. El polvo de pigmento seco se micronizó después en vapor en presencia de 0,35 % en peso en base al pigmento de trimetilol propano, usando una proporción en peso entre el vapor y el pigmento de 2,5, con una presión del inyector de vapor fijada a 1007 Kpa (146 psi) y una presión del anillo del micronizador fijada a 814 Kpa (118 psi), completando la preparación del pigmento terminado.

El pigmento resultante producido de acuerdo con el procedimiento de la invención se analizó para determinar el contenido en óxido de circonio y la actividad catalítica tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3 junto con los resultados comparativos de dos muestras de pigmento terminado; la primera preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente, excepto que el reactivo de oxiclورو de circonio se añadió de forma discontinua inmediatamente antes de la adición de la solución de aluminato sódico (Ejemplo Comparativo 3A) y la segunda preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente pero en ausencia de la adición de oxiclورو de circonio a la solución de ácido sulfúrico usada durante la etapa de depósito de sílice, reemplazando de este modo el tratamiento con óxido mixto de óxido de circonio coprecipitado y alúmina con 2% de alúmina depositado (Ejemplo Comparativo 3B).

Tabla 3

Contenido en pigmento de óxido de circonio y valor de la actividad fotocatalítica		
Muestra de pigmento	Contenido en óxido de circonio coprecipitado (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 3	0,20	1,4
Ejemplo Comparativo 3A	0,20	2,1
Ejemplo Comparativo 3B	Ninguno	2,5

El Ejemplo 3 ilustra el nuevo procedimiento de la presente invención, en el que se produce el pigmento de dióxido de titanio habiendo depositado sobre él en dos etapas secuenciales un óxido inorgánico tratamiento en húmedo que comprende 3,0% de sílice densa, seguido de un óxido inorgánico mixto de tratamiento en húmedo que comprende 2,0% de alúmina coprecipitada con 0,2% de óxido de circonio (los porcentajes se expresan en peso del pigmento). El incremento sustancial del rendimiento de durabilidad (menor valor de HSPCA frente al ejemplo comparativo) del pigmento de la invención indica una incorporación uniforme del óxido de circonio coprecipitado en el tratamiento de alúmina. El pigmento de dióxido de titanio resultante es particularmente útil en la producción de artículos y composiciones finales, incluidos plásticos y recubrimientos, especialmente para aplicaciones en exterior.

Ejemplo 4

El pigmento de dióxido de titanio particulado intermedio obtenido de la oxidación de fase vapor de tetracloruro de titanio y que contiene 0,6% de alúmina en su matriz cristalina se dispersó en agua en presencia de 0,18% en peso (en base al pigmento) de dispersante hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido sódico para ajustar el pH de la dispersión hasta un valor mínimo de 9,5 o mayor, para alcanzar una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 35 % en peso. La pasta de dióxido de titanio resultante se molió hasta obtener una arena usando una proporción en peso entre la arena de circonio y el pigmento de 4 a 1 hasta alcanzar un tamaño de partícula medio en volumen en el que más del 90% de las partículas eran menores de 0,63 micrómetros, determinando usando un analizador de tamaños de partícula Microtrac X100.

La pasta resultante diluida al 30% de los sólidos en peso se calentó hasta 70 °C y se acidificó hasta un pH de aproximadamente 6,0 usando 36 % en peso de la solución de ácido sulfúrico en peso. Tras un periodo de digestión de 15 minutos a un pH de 6,3 se añadió alúmina al 0,0% en peso del pigmento final, durante 20 minutos en forma de una solución de aluminato sódico acuoso de 180 gramos/litro, manteniendo el pH de la pasta a un valor de 6 mediante la adición concomitante de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 36%, en la que dicha solución de ácido sulfúrico contiene oxiclورو de circonio disuelto en ella a una concentración calculada para alcanzar 0,2% en peso en base al dióxido de titanio, del óxido de circonio coprecipitado.

La dispersión se dejó equilibrar a 70 °C durante 15 minutos, punto en el cual el pH de la pasta se reajustó hasta 7,0 antes de la filtración en caliente. La torta del filtro resultante se lavó con una cantidad de agua que se había precalentado hasta 60 °C y preajustado a un pH de 7,0, igual a 1,5 veces el peso estimado del pigmento recuperado.

La torta de filtro semisólida lavada se volvió a dispersar después en agua con agitación y se secó usando un secador por pulverización APV Nordic PSD52, manteniendo una temperatura de entrada en el secador de aproximadamente 280 °C, dando un polvo de pigmento en seco. El polvo de pigmento seco se micronizó después en vapor en presencia de 0,35 % en peso en base al pigmento de trimetilol propano, usando una proporción en peso entre el vapor y el pigmento de 2,5, con una presión del inyector de vapor fijada a 1007 Kpa (146 psi) y una presión del anillo del micronizador fijada a 814 Kpa (118 psi), completando la preparación del pigmento terminado.

El pigmento resultante producido de acuerdo con el procedimiento de la invención se analizó para determinar el contenido en óxido de circonio y la actividad catalítica tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4 junto con los resultados comparativos de dos muestras de pigmento terminado; la primera preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente, excepto que el reactivo de oxícloruro de circonio se añadió de forma discontinua inmediatamente antes de la adición de la solución de aluminato sódico (Ejemplo Comparativo 4A) y la segunda preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente pero en ausencia de la adición de oxícloruro de circonio a la solución de ácido sulfúrico usada durante la etapa de depósito de sílice, reemplazando de este modo el tratamiento con óxido mixto de óxido de circonio coprecipitado y alúmina con 3% de alúmina depositado (Ejemplo Comparativo 4B).

Tabla 4

Contenido en pigmento de óxido de circonio y valor de la actividad fotocatalítica		
Muestra de pigmento	Contenido en óxido de circonio coprecipitado (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 4	0,20	13
Ejemplo Comparativo 4A	0,20	14
Ejemplo Comparativo 4B	Ninguno	18

El Ejemplo 4 ilustra el nuevo procedimiento de la presente invención, en el que se produce el pigmento de dióxido de titanio habiendo depositado sobre él en una sola etapa un óxido inorgánico mixto de tratamiento en húmedo que comprende 3,0% de alúmina coprecipitada con 0,2% de óxido de circonio (los porcentajes se expresan en peso del pigmento). El incremento del rendimiento de durabilidad (menor valor de HSPCA frente al ejemplo comparativo) del pigmento de la invención indica una incorporación uniforme del óxido de circonio coprecipitado en el tratamiento de alúmina. El pigmento de dióxido de titanio resultante es particularmente útil en la producción de recubrimientos de arquitectura e industriales.

Ejemplo 5

El pigmento de dióxido de titanio particulado intermedio obtenido de la oxidación de fase vapor de tetracloruro de titanio que contiene 1,0% de alúmina se dispersó en agua en presencia de 0,15 % en peso (en base al pigmento) de dispersante hexametáfosfato de sodio, junto con una cantidad suficiente de hidróxido sódico para ajustar el pH de la dispersión hasta un valor de 9,5 o mayor, para alcanzar una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 35 % en peso. La pasta de dióxido de titanio resultante se molió hasta obtener una arena usando una proporción en peso entre la arena de circonio y el pigmento de 4 a 1 hasta alcanzar un tamaño de partícula medio en volumen en el que más del 90% de las partículas eran menores de 0,63 micrómetros, determinando usando un analizador de tamaños de partícula Microtrac X100.

La pasta resultante, diluida al 30% de sólidos en peso, se calentó hasta 70 °C y después se trató con 1,8% calculado en alúmina en peso del pigmento final, de aluminato sódico, añadido durante 20 minutos en forma de una solución de aluminato sódico acuoso de 180 gramos/litro y 5,0 % en peso de fosfato trisódico, añadido en diez minutos como una solución al 10 % en agua. Manteniendo la temperatura a 70 °C, el pH de la pasta se disminuyó lentamente hasta un pH de 7,0 durante un periodo de 55 minutos mediante la adición lenta de 36 % en peso de la solución acuosa de ácido sulfúrico, conteniendo dicha solución de ácido sulfúrico oxícloruro de circonio a una concentración calculada para alcanzar un 0,2 % en peso en base al dióxido de titanio del óxido de circonio coprecipitado. Tras un periodo de digestión de 15 minutos a un pH de 7 se añadió alúmina al 3,2% en peso del pigmento final, durante 30 minutos en forma de una solución de aluminato sódico acuoso de 180 gramos/litro, manteniendo el pH de la pasta a un valor de 7 mediante la adición concomitante de una solución acuosa de ácido sulfúrico al 36%, en la que dicha solución de ácido sulfúrico no contiene ningún otro ingrediente disuelto.

La dispersión se dejó equilibrar a 70 °C durante 15 minutos, punto en el cual el pH de la pasta se reajustó hasta 7,0 antes de la filtración en caliente. La torta del filtro resultante se lavó con una cantidad de agua que se había precalentado hasta 60 °C y preajustado a un pH de 7,0, igual a 1,5 veces el peso estimado del pigmento recuperado.

La torta de filtro semisólida lavada se volvió a dispersar después en agua con agitación y se secó usando un secador por pulverización APV Nordic PSD52, manteniendo una temperatura de entrada en el secador de aproximadamente 280 °C, dando un polvo de pigmento en seco. El polvo de pigmento seco se micronizó después en

vapor en presencia de 0,35 % en peso en base al pigmento de trimetilol propano, usando una proporción en peso entre el vapor y el pigmento de 2,5, con una presión del inyector de vapor fijada a 1007 Kpa (114 psi) y una presión del anillo del micronizador fijada a 814 Kpa (118 psi), completando la preparación del pigmento terminado.

El pigmento resultante producido de acuerdo con el procedimiento de la invención se analizó para determinar el contenido en óxido de circonio y la actividad catalítica tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5 junto con los resultados comparativos de dos muestras de pigmento terminado; la primera preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente, excepto que el reactivo de oxiclورو de circonio se añadió de forma discontinua inmediatamente después de la adición de la solución de fosfato trisódico (Ejemplo Comparativo 5A) y la segunda preparada usando el mismo procedimiento descrito anteriormente pero en ausencia de la adición de oxiclورو de circonio a la solución de ácido sulfúrico usada durante la etapa de depósito de fosfato de aluminio, reemplazando de este modo el tratamiento con óxido-fosfato mixto de óxido de circonio y fosfato de aluminio coprecipitados con fosfato de aluminio al 3,8% depositado (Ejemplo Comparativo 5B).

Tabla 5

Contenido en pigmento de óxido de circonio y valor de la actividad fotocatalítica		
Muestra de pigmento	Contenido en óxido de circonio coprecipitado (% en peso)	Pendiente HSPCA
Ejemplo 5	0,20	2,6
Ejemplo Comparativo 5A	0,20	2,8
Ejemplo Comparativo 5B	Ninguno	3.9

El Ejemplo 5 ilustra el nuevo procedimiento de la presente invención, en el que se produce el pigmento de dióxido de titanio habiendo depositado sobre él en dos etapas secuenciales un óxido-fosfato inorgánico mixto de tratamiento en húmedo que comprende 3,8% de fosfato de aluminio coprecipitado con 0,2% de óxido de circonio, seguido de 3,2% de alúmina (los porcentajes se expresan en peso del pigmento. El incremento del rendimiento de durabilidad (menor valor de HSPCA frente al ejemplo comparativo) del pigmento de la invención indica una incorporación uniforme del óxido de circonio coprecipitado en el tratamiento de fosfato de aluminio. El pigmento de dióxido de titanio resultante es particularmente útil en la producción de artículos y composiciones finales, incluidos plásticos, recubrimientos y, en particular, laminados de papel.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un pigmento de dióxido de titanio, incluido un tratamiento de superficie mediante el cual una pluralidad de óxidos inorgánicos o una combinación de uno o más óxidos inorgánicos con uno o más fosfatos inorgánicos se aplica a un pigmento base de dióxido de titanio a partir de un procedimiento con cloruro o a partir de un procedimiento con sulfato, que comprende las etapas de:
 - a) preparar una pasta acuosa alcalina de pigmento base de dióxido de titanio a partir de un procedimiento con sulfato o con cloruro y en la que se ha disuelto al menos una fuente acuosa soluble en álcali de un óxido inorgánico;
 - b) disolver al menos una fuente acuosa soluble en ácido de un óxido inorgánico y/o al menos una sal acuosa soluble en ácido de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua en una solución acuosa de ácido sulfúrico; después
 - c) añadir gradualmente dicha solución de ácido sulfúrico a la pasta acuosa alcalina de pigmento base de dióxido de titanio, siendo la cantidad de ácido sulfúrico añadida suficiente para alcanzar un valor de pH de la pasta final entre 4 hasta 8,5.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pigmento base de dióxido de titanio seleccionado ha sido previamente sometido a tratamiento en superficie para depositar al menos un óxido inorgánico del grupo que consiste en óxidos inorgánicos de aluminio, boro, fósforo, silicio, titanio y circonio.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el pigmento base de dióxido de titanio usado para formar la pasta acuosa alcalina incluye de 0,5 % a 5 % en peso del óxido u óxidos inorgánicos en base al peso del pigmento tratado como un todo.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) se realiza formando una mezcla de pigmento base de dióxido de titanio a partir de un procedimiento con sulfato o con cloruro en agua y, después, añadiendo a la mezcla al menos una sal acuosa de óxido soluble en álcali seleccionada del grupo que consiste en las sales acuosas de óxido solubles en álcali de aluminio, boro, fósforo y silicio.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las sales de sodio o de potasio de aluminio, boro, fósforo o silicio se usan y añaden en forma de una solución acuosa que contiene del 1 % al 50 % en peso de las sales disueltas, preferentemente del 5 % al 40 % en peso y, más preferentemente del 15 % al 35 % en peso.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos una fuente acuosa soluble en ácido de un óxido inorgánico o de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua se selecciona del grupo que consiste en las sales acuosas solubles en ácido de aluminio, cerio, estaño, titanio y circonio.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que al menos una fuente acuosa soluble en ácido de un óxido inorgánico o de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua se añade y disuelve en la solución acuosa de ácido sulfúrico en forma de una solución de sal metálica acuosa preparada anteriormente o en forma de una sal sólida.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución de ácido sulfúrico acuosa usada en la etapa b) es de 5 % en peso hasta el 98 % de ácido sulfúrico, preferentemente del 20 % al 50 % en peso y más preferentemente del 25 % al 40 % en peso.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pigmento base de dióxido de titanio es de 5 % hasta 65 % en peso de la pasta acuosa alcalina, preferentemente del 15 % al 45 % en peso y más preferentemente del 25 % al 40 % en peso.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la pluralidad de óxidos inorgánicos o una combinación de uno o más óxidos inorgánicos con uno o más fosfatos inorgánicos que se depositan desde las fuentes soluble en álcali y soluble en ácido comprenden, en conjunto, de 0,2 % a 10 % en peso del pigmento basado en dióxido de titanio, preferentemente de 0,5 % a 8 % en peso y, más preferentemente de 1,0 % a 5 % en peso.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la proporción en peso entre el(los) óxido(s) y/o fosfato(s) depositado(s) a partir de las fuentes solubles en álcali y las fuentes solubles en ácido del mismo es de 30:1 a 1:10, preferentemente de 20:1 a 1:1 y, más preferentemente, de 15:1 a 2:1.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende depositar un óxido de aluminio de tratamiento húmedo sobre el pigmento base de dióxido de titanio, manteniendo el pH de la pasta entre 4 y 8,5, tras coprecipitar sustancialmente y completamente los óxidos inorgánicos mixtos y/o la combinación de óxido y fosfato inorgánico sobre el pigmento de acuerdo con la etapa c).
13. Un procedimiento para fabricar un pigmento de dióxido de titanio, incluido un tratamiento de superficie mediante

el cual una pluralidad de óxidos inorgánicos o una combinación de uno o más óxidos inorgánicos con uno o más fosfatos inorgánicos se aplica a un pigmento base de dióxido de titanio a partir de un procedimiento con cloruro o a partir de un procedimiento con sulfato, que comprende las etapas de:

- 5 a) disolver al menos una fuente acuosa soluble en ácido de un óxido inorgánico y/o al menos una sal acuosa soluble en ácido de un catión capaz de formar un fosfato insoluble en agua en una solución acuosa de ácido sulfúrico;
- b) disolver al menos una fuente acuosa soluble en álcali de un óxido inorgánico en una solución acuosa alcalina; después
- 10 c) añadir gradualmente la solución de ácido sulfúrico y dicha solución acuosa alcalina a una pasta alcalina acuosa de pigmento base de dióxido de titanio a partir de un procedimiento con sulfato o con cloruro, siendo las cantidades añadidas de estas soluciones tales que se consigue un valor de pH de la pasta final entre 4 y 8,5.