

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 803**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2007 E 07703018 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **12.11.2008 EP 1989264**

54 Título: **Pigmento de dióxido de titanio de alta opacidad y procedimiento para fabricarlo**

30 Prioridad:

30.01.2006 DE 102006004344

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.02.2013

73 Titular/es:

**KRONOS INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
POSTFACH 10 07 20
51307 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:

**BLUEMEL, SIEGFRIED;
DREWS-NICOLAI, LYDIA;
JUERGENS, VOLKER y
SCHMITT, VOLKER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 394 803 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

Pigmento de dióxido de titanio de alta opacidad y procedimiento para fabricarlo

ÁMBITO DEL INVENTO

- 5 El invento se refiere a un pigmento de dióxido de titanio de alta opacidad, a un procedimiento para fabricarlo y a su aplicación en papel decorativo o en películas decorativas.

FUNDAMENTO DEL INVENTO

- 10 Los papeles decorativos o bien las películas decorativas son un componente de un material de recubrimiento duroplástico, decorativo, que se emplea preferiblemente para mejorar superficies de mobiliario, para suelos de laminados y en trabajos de interiores. Por laminados, se designan materiales estratificados, en los que se comprimen entre sí, por ejemplo, varios papeles o bien papeles y planchas de fibras duras o de virutas de madera impregnados, superpuestos estratificadamente. Utilizando resinas sintéticas especiales, se consigue una resistencia extraordinariamente alta al rayado, a los golpes, a los agentes químicos y al calor.

- 15 La utilización de papeles decorativos (entre los cuales también se entenderá siempre, en lo que sigue, películas decorativas) posibilita la elaboración de superficies decorativas, donde el papel decorativo sirve no solo como papel decorativo para, por ejemplo, superficies de material derivado de la madera poco atractivas, sino también como soporte para la resina sintética.

Entre los requerimientos, que se plantean a un papel decorativo se cuentan, entre otros, opacidad (poder de cubrición), solidez a la luz (estabilidad a convertirse en gris), solidez de colores, resistencia en húmedo, capacidad de impregnación e impresión.

- 20 La rentabilidad del procedimiento de fabricación de papeles decorativos se determina, entre otras cosas, por la opacidad de los pigmentos en el papel. Para lograr la requerida opacidad del papel decorativo, es apropiado de modo fundamentalmente importante un pigmento con base de dióxido de titanio. En la fabricación de papel, se mezclan, por lo general, un pigmento de dióxido de titanio o bien una suspensión de pigmento de dióxido de titanio con una suspensión de celulosa. Junto con el pigmento de sustancias de aplicación y la celulosa, también se
25 utilizan, en general, materiales auxiliares como, por ejemplo, agentes resistentes en húmedo y, dado el caso, otros aditivos más. Las interacciones de los distintos componentes (celulosa, pigmento, materiales auxiliares y aditivos, agua) contribuyen a la formación del papel y determinan la retención del pigmento. Se entiende por retención la capacidad de retención de todos los materiales inorgánicos en el papel durante la fabricación. En este caso, la carga superficial del pigmento desempeña un papel importante en relación con la fibra de celulosa.

- 30 Se sabe que se puede conseguir una mejora de la opacidad en el pigmento de dióxido de titanio por medio de tratamientos superficiales especiales.

- 35 En el documento EP 0 713 904 B1, se describe un tratamiento superficial, en el que se aplica una primera capa de fosfato de alúmina con un pH ácido de 4 a 6 y se precipita una segunda capa de alúmina en un intervalo de pH de 3 a 10, preferiblemente con un pH de aproximadamente 7. Se consigue una mejora de la retención mediante una tercera capa de óxido de magnesio de modo que el pigmento elaborado se caracterice por capas consecutivamente superpuestas de fosfato de alúmina, alúmina y óxido de magnesio.

- 40 El documento DE 103 36 366 A1 describe un procedimiento para el tratamiento superficial de un pigmento de dióxido de titanio, en el que primero se precipitan un componente de fósforo, un componente de titanio y un componente de aluminio y, a continuación, un componente de magnesio con un pH de 8 a 10. Estos pigmentos deben presentar una solidez a la luz mejorada y una elevada opacidad.

El documento DE 103 32 650 A1 describe un procedimiento de tratamiento superficial de un pigmento de dióxido de titanio, en el que se emplean un componente de aluminio y un componente de fósforo con un pH de por lo menos 10 en la suspensión de tratamiento superficial de TiO_2 y seguidamente se precipitan en un pH inferior a 9. El procedimiento debe dar lugar a una retención mejorada a igual opacidad.

- 45 El documento US 6.200.375 revela un pigmento de dióxido de titanio estable a la intemperie para el recubrimiento exterior, presentado las partículas capas consecutivas superpuestas de hidróxido de circonio, hidróxido de titanio, óxido de fosfato/silicio e hidrato de alúmina sobre la superficie.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y RESUMEN DEL INVENTO

Es problema del invento la preparación de un pigmento de dióxido de titanio para utilizar en papeles decorativos con opacidad más alta que en el estado actual de la técnica. Es asimismo problema del invento proporcionar un procedimiento para la elaboración de tal pigmento de dióxido de titanio.

- 5 El problema se resuelve por medio de un pigmento de dióxido de titanio, que contenga partículas de dióxido de titanio y rutilo recubiertas, conteniendo el recubrimiento fosfato de aluminio, óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de silicio y siendo la superficie específica según BET de por lo menos $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

El problema se resuelve asimismo por un procedimiento para elaborar pigmento de dióxido de titanio recubierto, que contenga las siguientes etapas

- 10 a) preparar una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio sin recubrir,
 b) adición de un componente de aluminio y un componente de fósforo,
 c) adición de un componente alcalino de silicio y al menos un componente regulador del pH, siendo uno de los componentes reguladores del pH un componente de titanio de reacción ácida y ajustándose el pH de la suspensión a un pH dentro del intervalo de 4 a 9.

- 15 Otras variantes ventajosas del invento se describen en las reivindicaciones subordinadas.

DESCRIPCIÓN DEL INVENTO

- 20 En este caso y en lo sucesivo, se han de entender por "óxido" también los correspondientes óxidos hidratados o bien los hidratos. Todos los datos publicados, en lo sucesivo, en relación con el pH, la temperatura, la concentración en % en peso o en % en volumen etc. se han de entender de modo que todos los valores, que queden en la región de la respectiva exactitud de medición conocida por el especialista, se han de comprender también. El dato "cantidad significativa" o "proporción significativa" en el marco de la presente patente caracteriza la menor cantidad de un componente, a partir de la cual se ven afectadas las características de la mezcla en el marco de la exactitud de medición.

- 25 El pigmento de dióxido de titanio según el invento es preferiblemente un dióxido de titanio y rutilo. Se caracteriza por que en la superficie de las partículas existe una capa de compuestos que contienen aluminio-fósforo-titanio-silicio. En el caso del compuesto de silicio, se trata de óxido de silicio y/o, a poder ser, titanato de silicio. La combinación de un componente de silicio y un componente de titanio en la etapa c) del procedimiento da lugar a una precipitación de forma suelta, por lo cual resulta un aumento de la superficie específica según BET a valores de por lo menos $15 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 20 a $60 \text{ m}^2/\text{g}$, en especial de 20 a $35 \text{ m}^2/\text{g}$ y una opacidad mejorada. El componente de titanio de reacción ácida actúa, en este caso, ventajosamente.

- 30 En el procedimiento según el invento, se precipita en la superficie de la partícula de dióxido de titanio una capa de compuestos conteniendo aluminio-fósforo-titanio-silicio, designada en lo que sigue como capa de mezcla. En primer lugar, se suministran a la suspensión de TiO_2 un componente de aluminio y un componente de fósforo, pudiendo quedar el pH de la suspensión tanto en la zona ácida como en la alcalina. Acto seguido, se suministran a la suspensión, separadamente en secuencia discrecional o conjuntamente, un componente de silicio alcalino y un
 35 componente de titanio de reacción ácida y, opcionalmente, por lo menos un componente regulador del pH más, después de lo cual queda el pH en el intervalo de 4 a 9 y se precipita la capa de mezcla sobre la superficie de la partícula.

- 40 El procedimiento de tratamiento, que sirve de base al invento, parte de una suspensión de TiO_2 acuosa y preferiblemente hidropulverizada (etapa a). La hidropulverización se realiza, dado el caso, en presencia de un agente dispersante. El tratamiento superficial no tiene lugar durante la hidropulverización. En el caso del TiO_2 , se trata de partícula de TiO_2 sin recubrimiento, es decir, de una partícula de cuerpo base de TiO_2 preparada según el procedimiento del sulfato (SP) o del cloruro (CP). Los cuerpos base están normalmente estabilizados, en el procedimiento del CP agregando aluminio en una proporción de 0,3 a 3 % en peso calculado como Al_2O_3 y en un
 45 exceso de oxígeno en la fase gaseosa en la oxidación del tetracloruro de titanio a dióxido de titanio de 2 a 15 % y en el procedimiento del SP, dotando de, por ejemplo, Al, Sb, Nb o Zn.

Se emplea preferiblemente rutilo, en especial, generado en el proceso de cloruro. El procedimiento de tratamiento superficial se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura inferior a 80°C , en especial, de 55 a 65°C . La suspensión se puede ajustar en la etapa a) tanto de forma alcalina como también de forma ácida.

En una etapa b), se agregan un componente de aluminio y un componente de fósforo. Componentes de aluminio apropiados para el procedimiento de tratamiento superficial según el invento son sales solubles en agua de reacción alcalina o ácida, por ejemplo, aluminato sódico, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, etc. Esta selección no ha de entenderse como limitativa. El componente de aluminio debe agregarse en una cantidad de 1,0 a 9,0 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 4,5 % en peso calculado como Al_2O_3 y referido a la partícula de TiO_2 . Componentes de fósforo apropiados son compuestos inorgánicos como fosfatos alcalinos, fosfato amónico, polifosfatos, ácido fosfórico, etc. Esta selección no ha de entenderse como limitativa. Especialmente apropiados son hidrógeno-fostato disódico o ácido fosfórico. El componente de fósforo se agrega en una concentración de 1,0 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 4,0 % en peso calculado como P_2O_5 referido a la partícula de TiO_2 .

En una etapa c), se agregan un componente de silicio alcalino y un componente de titanio de reacción ácida así como opcionalmente uno o varios componentes reguladores del pH más, de modo que se ajuste un pH en el intervalo de 4 a 9, preferiblemente en el intervalo de 4 a 6 y especialmente de un valor de aproximadamente 5. En el caso del componente de silicio alcalino, se trata preferiblemente de silicato sódico o silicato potásico. Se agregan de 0,1 a 3,0 % en peso de SiO_2 referido a la partícula de TiO_2 sin recubrir.

En el caso del componente ácido de titanio, se trata preferiblemente oxiclورو de titanio u oxisulfato de titanio. Del componente de titanio, se agregan de 0,1 a 6,0 % en peso calculado como TiO_2 referido a la partícula de TiO_2 sin recubrir.

El componente regulador de pH empleado puede ser un ácido o una base. Como ácidos, pueden emplearse, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico u otro ácido apropiado. Asimismo, se puede utilizar también una sal de reacción ácida correspondiente como, por ejemplo, sulfato de aluminio, en vez del ácido. Como base, se utiliza preferiblemente sosa cáustica. También son apropiadas sales de reacción alcalina. Los compuestos reguladores de pH apropiados son conocidos por el especialista. La selección se ha de entender, por consiguiente, como no limitativa del invento.

Se ha mostrado ventajosamente suministrar sobre la capa de mezcla, en una etapa d) siguiente, una capa de óxido de aluminio de tal modo que se mantenga el pH en el intervalo de 4 a 9 mediante la adición paralela de un componente de aluminio alcalino y otro ácido (por ejemplo, aluminato sódico/sulfato de aluminio) o por medio de la adición de un componente de aluminio alcalino como aluminato sódico y un ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico o mediante la adición de un componente de aluminio ácido como, por ejemplo, sulfato de aluminio junto con una base como, por ejemplo, NaOH. Asimismo, los componentes se pueden agregar ya sea de modo que el pH permanezca constantemente en un valor del intervalo de 4 a 9, o bien los componentes se agregan en una combinación tal que el pH varíe durante la adición dentro del intervalo de pH de 4 a 9. Estos modos de proceder son conocidos por el especialista. Para ajustar el pH, son apropiados, por ejemplo, bases o ácidos (por ejemplo, NaOH/ H_2SO_4) o soluciones salinas de reacción alcalina o ácida (por ejemplo, aluminato sódico/sulfato de aluminio). Se ha mostrado como especialmente ventajoso, llevar a cabo el tratamiento con el pH, que se ajustó en la etapa c).

Para terminar, tiene lugar bajo demanda en una etapa e) el ajuste del pH en aproximadamente 6 a 7, por ejemplo, con bases/ácidos (por ejemplo, NaOH/ H_2SO_4) o con soluciones salinas alcalinas/ácidas como aluminato sódico/sulfato de aluminio.

La cantidad de componentes de aluminio, empleados en las etapas c), d) y e) calculada como Al_2O_3 , debe atribuirse a la cantidad de Al_2O_3 ya utilizada en la etapa b). La suma de los componentes de aluminio empleados en las etapas b) hasta e) calculada como Al_2O_3 referido a la partícula de TiO_2 sin recubrir es idealmente de 1,0 a 9,0 % en peso, preferiblemente de 2,0 a 8,0 % en peso y especialmente de 3,0 a 6,5 % en peso. Igualmente, la cantidad del componente de fosfato empleado, dado el caso, en las etapas c) y d) calculado como P_2O_5 se atribuye a la cantidad de P_2O_5 utilizada en la etapa b). La suma los componentes de fósforo empleados en las etapas b) a d) calculada como P_2O_5 es idealmente de 1,0 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 4,0 % en peso calculada como P_2O_5 referido a la partícula de TiO_2 sin recubrir.

En una realización especial de procedimiento según el invento, no se agregan cantidades significativas de un componente de Zr o de Ce en absoluto. Por lo general, no es necesario someter, por último, al pigmento tratado superficialmente a un tratamiento térmico a temperaturas $> 200^\circ\text{C}$.

En una configuración preferida del procedimiento según el invento, se parte de una suspensión de TiO_2 alcalina. Para ello, se ajusta la suspensión, en la etapa a), primero con compuestos alcalinos adecuados, por ejemplo, NaOH, a un pH de por lo menos 10. Esto ocurre en el caso de que tenga lugar una molienda en húmedo, idealmente antes de la molienda.

5 En la etapa b), se suministra, a continuación, a la suspensión un componente de aluminio y un componente de fósforo respectivamente en forma de una solución acuosa. Durante la adición de los componentes, se mantiene el pH de la suspensión en por lo menos 10, preferiblemente en por lo menos 10,5 y especialmente preferido en por lo menos 11. Como componente de aluminio alcalino especialmente apropiado, se considera el aluminato sódico. Si se tratase de un compuesto de reacción ácida, por ejemplo, sulfato de aluminio, que al agregarlo bajaría el pH a por lo menos 10, se ha demostrado ventajosamente compensar dicho efecto agregando un compuesto alcalino adecuado como NaOH. Son habituales para el especialista los compuestos alcalinos adecuados y las cantidades necesarias para mantener el pH en por lo menos 10.

10 En el caso de componentes de fósforo, con cuya adición se bajaría el pH a menos de 10, se ha mostrado asimismo ventajosamente compensar dicho efecto agregando un compuesto alcalino adecuado como NaOH. Son habituales para el especialista los compuestos alcalinos adecuados y las cantidades necesarias para mantener el pH en por lo menos 10.

Los componentes de Al y los componentes de P pueden suministrarse a la suspensión individualmente en secuencia discrecional uno tras otro o simultáneamente.

15 En la etapa c), se agregan el componente de silicio alcalino así como la adición de un componente de titanio de reacción ácida y, dado el caso, la adición suplementaria de por lo menos un componente regulador del pH más para ajustar el pH a un valor dentro del intervalo de 4 a 9.

20 La adición del componente de silicio y del componente de titanio de reacción ácida y el componente o componentes reguladores del pH adicionales puede tener lugar tanto uno tras otro o simultáneamente, como también en varias etapas o en secuencia discrecional.

El componente de silicio alcalino es preferiblemente silicato sódico o potásico. El componente de titanio es preferiblemente oxiclورو de titanio. El componente de reacción ácida empleado adicionalmente es preferiblemente ácido clorhídrico.

25 En una configuración alternativa del procedimiento según el invento, se comienza el tratamiento superficial según el invento a partir del intervalo de pH ácido.

30 Además, se agregan en la etapa b) componentes de aluminio y fósforo tales que el pH de la suspensión quede, a continuación, en un valor inferior a 4. Se deja a la discreción del especialista si ya rebaja el pH en la etapa a) con un ácido apropiado o si rebaja el pH a un valor inferior a 4 en la etapa b) mediante una combinación apropiada de los componentes, dado el caso, agregando un ácido. Por ejemplo, son apropiadas las combinaciones de ácido fosfórico y aluminato sódico o hidrógeno-fosfato disódico y sulfato de aluminio. Los componentes pueden suministrarse a la suspensión en secuencia discrecional individualmente uno tras otro o simultáneamente.

35 En la etapa c), se agregan el componente de silicio alcalino, preferiblemente silicato sódico o silicato potásico, y el componente de titanio de reacción ácida, preferiblemente oxiclورو de titanio. Dado el caso, es necesaria la adición de un componente regulador del pH más para ajustar el pH a un valor en el intervalo de 4 a 9. La adición de los componentes en la etapa c), puede tener lugar tanto uno tras otro o simultáneamente como también en varias etapas y en secuencia discrecional. Según la cantidad, tipo y secuencia de los componentes agregados en la etapa c), el pH de la suspensión puede subir en breve plazo a valores superiores a 9 en el curso de las distintas adiciones.

40 El pigmento de TiO₂ tratado superficialmente se separa de la suspensión mediante métodos de filtración conocidos por el especialista y la torta de filtrado se lava para eliminar las sales solubles. A la pasta filtrada lavada pueden agregarse mezclando antes o durante el secado subsiguiente, para mejorar la solidez a la luz del pigmento en el laminado, un compuesto, que contenga nitrato, por ejemplo, KNO₃, NaNO₃, Al(NO₃)₃ en una cantidad de 0,05 a 1,0 % en peso calculada como NO₃. En la molienda posterior, por ejemplo, con un molino a vapor, se puede agregar al pigmento un compuesto orgánico de la serie de los que se utilizan habitualmente en la manufactura de pigmentos de TiO₂ y que son conocidos por el especialista como, por ejemplo, polialcoholes (trimetilolpropano). Alternativamente a
45 la adición de compuestos nitrados antes o durante el secado, también puede realizarse la adición de tales sustancias durante la molienda.

50 El pigmento manufacturado según este procedimiento muestra, respecto de los pigmentos comparables, una opacidad mejorada y es óptimamente adecuado para el empleo en papel decorativo. Además, el pigmento de dióxido de titanio según el invento se caracteriza por que, por medio de las cantidades de TiO₂ o bien de SiO₂ precipitados en la etapa c) y de Al₂O₃ precipitados en la etapa d), se puede ajustar la posición del punto (IEP) isoelectrónico. El IEP caracteriza el pH de la suspensión acuosa del pigmento, en el que la carga superficial de

pigmento se acerca a cero. Por consiguiente, la carga superficial del pigmento según el invento puede desplazarse a positivo o a negativo según el requerimiento del proceso de manufactura del papel.

5 El procedimiento de tratamiento superficial según el invento se realiza habitualmente en fabricación por lotes. Pero también es posible llevar a cabo el tratamiento continuamente, debiendo garantizarse un entremezclado suficiente por medio de elementos mezcladores adecuados tal como los conoce el especialista.

Ejemplos

A continuación, se describe el invento a modo de ejemplo sin que ello deba entenderse como una limitación del invento.

Ejemplo 1:

10 Una suspensión de TiO_2 y rutilo molida como arena del proceso de cloruro con una concentración de TiO_2 de 350 g/l se ajustó a 60°C con NaOH a un pH de 10. Se agregaron bajo agitación a la suspensión 3,5 % en peso de Al_2O_3 en forma de aluminato sódico. Tras un periodo de agitación de 10 minutos, se agregaron 2,4 de P_2O_5 % en peso como solución de hidrógeno-fosfato disódico. Siguió un periodo de agitación de más de 10 minutos. La suspensión se
15 ajustó en la siguiente etapa a un pH de 5 agregando oxiclورو de titanio (conforme a 3,0 % en peso de TiO_2) y 2,4 % en peso de SiO_2 en forma de silicato sódico. La adición del SiO_2 tuvo lugar asimismo en dos etapas con 1,2 % en peso de SiO_2 en cada una con un pH de 10,5 y de 7 paralelamente a la adición de oxiclورو de titanio. Después de un periodo de agitación de 10 minutos, se agregaron mezclando seguidamente 1,9 % en peso de Al_2O_3 en forma de una adición paralela de solución de aluminato sódico y HCl de modo que el pH se mantuvo en 5. La suspensión se
20 ajustó a un pH de unos 5,8, tras de un periodo de agitación de 30 minutos, con ayuda de una solución de aluminato sódico alcalina, se filtró y se liberó mediante lavado de las sales solubles en agua. La pasta de filtrado lavada se secó en un secador de pisos y seguidamente se molió en vapor.

El pigmento presentó un valor BET de 32 m²/g, el punto isoeléctrico quedó en un pH de 5,2.

En la manufactura de hojas, se ajustó el potencial zeta de la suspensión de material fino a un valor de +16 mV o bien -12 mV, agregando agente resistente en húmedo en cada caso.

25 Ejemplo 2:

Una suspensión de TiO_2 y rutilo molida como arena del proceso de cloruro con una concentración de TiO_2 de 350 g/l se ajustó a 60°C con NaOH a un pH de 10. Se agregaron bajo agitación a la suspensión 3,5 % en peso de Al_2O_3 en forma de aluminato sódico. Tras un periodo de agitación de 10 minutos, se agregaron a la suspensión 2,4 % en peso de P_2O_5 como solución de hidrógeno-fosfato disódico. Siguió un periodo de agitación adicional de 10 minutos. La
30 suspensión se ajustó a un pH de 5 en la siguiente etapa, agregando oxiclورو de titanio (conforme a 2,8 % en peso de TiO_2). Se agregaron seguidamente 1,2 % en peso de SiO_2 en forma de silicato sódico. Tras un periodo de agitación de 10 minutos, se ajustó el pH a 5 con HCl. A continuación, se agregaron mezclando 1,9 % en peso de Al_2O_3 en forma de una adición paralela de solución de aluminato sódico y HCl de modo que se mantuviese el pH en 5. La suspensión se ajustó, tras un periodo de agitación de 30 minutos, a un pH de 5,8 con ayuda de una solución
35 de aluminato sódico alcalina, se filtró y se liberó mediante lavado de sales solubles en agua. La pasta de filtrado lavada se secó en el secador de pisos y seguidamente se molió en vapor.

El pigmento presentó un valor BET de 26 m²/g, el punto isoeléctrico quedó en un pH de 6,0.

En la manufactura de hojas, se ajustó el potencial Zeta de la suspensión de material fino a un valor de +18 mV o bien de -14 mV, agregando un agente resistente en húmedo en cada caso.

40 Ejemplo 3:

Como el ejemplo 2, aunque se suministró el silicato sódico (conforme a 2,4 % en peso de SiO_2) a la suspensión antes de la solución de oxiclورو de titanio (conforme a 3,0 % en peso de TiO_2).

El pigmento presentó un valor BET de 30 m²/g, el punto isoeléctrico quedó en un pH 5,9.

45 En la manufactura de hojas, se ajustó el potencial zeta de la suspensión de material fino a un valor de +12 mV o bien -16 mV, agregando agente resistente en húmedo en cada caso.

Ejemplo 4:

Como el ejemplo 3, aunque se emplearon 12 % en peso de SiO₂ y 2,9 % en peso de TiO₂.

El pigmento presentó un valor BET de 27 m²/g, el punto isoeléctrico quedó en un pH de 6,2.

Ejemplo 5:

5 Como el ejemplo 3, aunque se emplearon 0,6 S % en peso de SiO₂ y 2,9 % en peso de TiO₂.

El pigmento presentó un valor BET de 26 m²/g, el punto isoeléctrico quedó en un pH de 6,4.

Ejemplo Comparativo 1:

10 Una suspensión de TiO₂ y rutilo molida como arena del proceso de cloruro con una concentración de TiO₂ de 350 g/l se ajustó a 60°C con NaOH a un pH de 10. Se agregaron bajo agitación a la suspensión 2,0 % en peso de Al₂O₃ en forma de solución de aluminato sódico. Tras un periodo de agitación de 10 minutos, se agregaron mezclando seguidamente a la suspensión 2,4 % en peso de P₂O₅ en forma de hidrógeno-fosfato disódico. Siguió un periodo de agitación de 10 minutos. La suspensión se ajustó en la etapa siguiente a un pH de 5, agregando una solución de sulfato de aluminio (conforme a 2,6 % en peso de Al₂O₃) a un pH de 5. Se agregaron mezclando seguidamente 0,8 % en peso de Al₂O₃ en forma de una adición paralela de sulfato de aluminio y aluminato sódico de modo que el pH se mantuviese en 5.

15 La suspensión ácida se ajustó a un pH de unos 5,8, tras un periodo de agitación de 30 minutos, con ayuda de una solución de aluminato sódico, se filtró y se liberó por lavado de las sales solubles en agua. La pasta de filtrado lavada se secó en un secador de pisos y seguidamente se molió en vapor.

El pigmento presentó un valor BET de 12 m²/g.

20 En la manufactura de hojas, se ajustó el potencial zeta de la suspensión de materiales finos a un valor de +16 mV, agregando agente resistente en húmedo. El ajuste a un potencial zeta negativo dio lugar a una resistencia a la humedad del papel insuficiente.

Ejemplo comparativo 2:

25 Una suspensión de TiO₂ y rutilo molida como arena de un proceso de cloruro con un concentración de TiO₂ de 350 g/l se ajustó a un pH de 10 a 60°C con NaOH. Se agregaron bajo agitación a la suspensión 2,0 % en peso de Al₂O₃ en forma de solución de aluminato sódico. Tras un periodo de agitación de 10 minutos, se agregaron mezclando a la suspensión 2,4 % en peso de P₂O₅ en forma de solución de hidrógeno-fosfato disódico. Siguió un periodo de agitación de 10 minutos. Se agregó a la suspensión 1,0 % en peso de SiO₂ en forma de silicato sódico. En la siguiente etapa, se ajustó la suspensión a un pH de 5, agregando una solución de sulfato de aluminio (conforme a 2,7 % en peso de Al₂O₃). Se agregaron mezclando, a continuación, 0,8 % en peso de Al₂O₃ en forma de una adición paralela de sulfato de aluminio y aluminato sódico de modo que se mantuviese el pH en 5. La suspensión ácida se ajustó a un pH de unos 5,8, tras un periodo de agitación de 30 minutos con ayuda de una solución de aluminato sódico alcalina, se filtró y se liberó por lavado de las sales solubles en agua. La pasta de filtrado lavada se secó en un secador de pulverización y seguidamente se molió en vapor.

35 El pigmento presentó un valor BET de 12 m²/g.

Métodos de ensayo

40 Para la evaluación de las propiedades ópticas de los papeles decorados y, por consiguiente, de la calidad del pigmento de dióxido de titanio, es importante que se comparen papeles decorativos del mismo contenido en cenizas. Se fabricaron hojas de papel decorativo de un peso por hoja de unos 80 g/m² y de un contenido en cenizas de unos 30 g/m².

La fabricación de las hojas de papel decorativo se llevó a cabo paralelamente según dos procedimientos distintos: En el llamado "procedimiento de una etapa", para la fabricación de las hojas se dispersó simultáneamente en agua el pigmento a investigar con celulosa y agente resistente al agua comercial. A continuación de ello, tuvo lugar la formación de las hojas. El modo de proceder es conocido por el especialista. Se dosificó tanto agente resistente en

húmedo hasta que el potencial zeta de la suspensión de material fino se ajustó a un valor en el entorno de +10 mV a +20 mV, medido con un medidor de potencial zeta Mülek SZP 06.

5 En el llamado "procedimiento split" (procedimiento dividido), se mezclaron en agua primero la celulosa y una cantidad obtenida antes de agente resistente al agua. El pigmento a investigar se solo se agrega tras un periodo de retención y se dispersa. A continuación de ello, tuvo lugar la formación de la hoja. El modo de proceder es conocido para el especialista. La cantidad necesaria de agente resistente al agua se obtuvo en un ensayo separado con ayuda del potencial zeta de la suspensión de material fino. Para ello, se mezcló en agua una cantidad prefijada de celulosa y pigmento de dióxido de titanio. Seguidamente, se añadió dosificando al agua tanto agente resistente hasta que el potencial zeta de la suspensión de material fino se ajustó al intervalo de -10 mV a -20 mC. La cantidad ajustada de suspensión de material fino quedó para ambos modos de proceder en el habitual orden de magnitud de 1 a 4 % en peso de agente resistente al agua (material efectivo) referida a la celulosa (secada al horno).

El contenido de dióxido de titanio (cenizas) de una hoja así como la retención del pigmento se determinaron a continuación.

a) Contenido en Cenizas

15 Para determinar el contenido de dióxido de titanio, se incineró una cantidad en peso definida del papel fabricado con un incinerador rápido a 900°C. Por medio del peso del residuo, resultó la proporción de masa de TiO₂ (cenizas) en % en peso. Para calcular el contenido en cenizas, se tomo por base la siguiente fórmula:

$$\text{Contenido en cenizas [g/m}^2\text{]} = (\text{cenizas [\% en peso]} \times \text{peso superficial [g/m}^2\text{)})/100 [\%]$$

b) Propiedades Ópticas

20 Las propiedades ópticas de los pigmentos se determinaron en laminados. Para ello, se impregnó el papel decorativo con una resina de melamina modificada y se prensó para convertir en laminado. La hoja a impregnar con resina se sumergió completamente en la solución de melamina, después de ello se tendió entre 2 raederas para garantizar una determinada carga de resina e inmediatamente después se precondensó a 130°C en una estufa de aire seco circulante. La carga de resina fue de 120 a 140 % en peso de la hoja. La hoja tenía una humedad residual de aproximadamente 6 % en peso. Las hojas condensadas se plegaron en paquetes prensados con papeles núcleo empapados de resina de fenol y papel de base blanco/negro. Para evaluar los pigmentos ensayados, la estructura del laminado consistió en 11 capas: papel decorativo, base blanca/negra, papel de núcleo, papel de núcleo, papel de núcleo, base blanca, papel de núcleo, papel de núcleo, papel de núcleo, base blanca/negra, papel decorativo.

30 El prensado de los paquetes se llevó a cabo con ayuda de una prensa de laminados Wickert, tipo 2742 a una temperatura de 140°C y una presión de 900 N/cm² durante un tiempo de prensado de 300 segundos.

La medición de las propiedades ópticas de los laminados se realizó con un fotómetro espectral comercial.

35 Para evaluar las propiedades ópticas de materiales prensados por capas, se determinaron los colores de los papeles decorativos (CIELAB L*, -a*, -b*) según DIN 6174 con ayuda del aparato de medición de colores ELREPHO[®] 3000 sobre base blanca y negra. La opacidad es una medida de la permisividad de transparencia o transmisión del papel. Como medida de la opacidad de los laminados, se eligieron las siguientes magnitudes: CIELAB L*_{negro}, la luminosidad de los laminados medida sobre papel de base negra, y el valor de la opacidad L [%] = (Y_{negro}/Y_{blanco}) x 100, obtenido del valor Y de los papeles decorativos medido sobre papel de base negra (Y_{negro}) y del valor Y medido sobre papel de base blanca (Y_{blanco}).

c) Superficie específica según BET (Plato Brunauer-Emmelt)

40 La superficie BET se midió con un Tristar 3000 de la firma Micrometetics según el principio volumétrico estático.

d) Punto Isoeléctrico

45 El método de medición se basa en la determinación de la movilidad electroforética de las partículas de pigmento en un solución electrolítica bajo la acción de un campo magnético. El pigmento a investigar se dispersó en una solución de KCl acuosa de 0,01M. Luego, se obtuvo el curso del potencial zeta de la muestra en función del pH con un medidor zeta 3000HSA de la firma Malvem. El punto isoelectrico caracteriza el pH, en el que el potencial zeta es nulo.

Resultados de los ensayos

| Pigmento | BET [m ² /g] | Opacidad (+) | | Opacidad (-) | |
|----------------------|----------------------------|---------------------|------|---------------------|-------|
| | | L* _{negro} | L[%] | L* _{negro} | L[%] |
| 5 Ejemplo 1 | 32 | 90,7 | 91,9 | 90,8 | 92,2 |
| Ejemplo 2 | 26 | 90,4 | 91,5 | 90,8 | 92,3 |
| Ejemplo 3 | 30 | 90,5 | 91,6 | 90,9 | 92,2 |
| Ejemp. Comparativo 1 | 12 | 90,2 | 91,0 | - | - |
| Ejemp. Comparativo 2 | 12 | 90,3 | 91,0 | s. m. | s. m. |

(+) Potencial Zeta de la Suspensión de Material Fino ajustada positivamente

(-) Potencial Zeta de la Suspensión de Material Fino ajustada negativamente

- No pudo conseguirse suficiente Resistencia a la Humedad del Papel

s.m. Sin medición

15 Los pigmentos 1, 2 y 3 de ejemplo según el invento muestran una opacidad mejorada y unos valores BET más altos en comparación con los pigmentos 1 y 2 comparativos.

20 Los pigmentos 1 y 2 o bien 3, 4 y 5 muestran además que, con contenido creciente de SiO₂ en el recubrimiento, el punto isoeléctrico (IEP) se desplaza hacia valores más bajos del pH. Al contrario que en el pigmento 1 comparativo, se puede ajustar con los pigmentos de ejemplo tanto un potencial zeta positivo como uno negativo, agregando cantidades normales de agente resistente a la humedad.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento de dióxido de titanio, que contiene partículas de dióxido de titanio y rutilo recubiertas, donde el recubrimiento contiene fosfato de aluminio, óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de silicio y la superficie específica según BET tiene un valor de por lo menos 15 m²/g, preferiblemente de 20 a 35 m²/g.
- 5 2. Pigmento de dióxido de titanio según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido de aluminio del recubrimiento es de 1,0 a 9,0 % en peso, preferiblemente de 2,0 a 8,0 % en peso, en especial de 3,0 a 6,5 % en peso, calculado como Al₂O₃.
- 10 3. Pigmento de dióxido de titanio según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el contenido en fosfato del recubrimiento tiene un valor de 1,0 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 4,0 % en peso, calculado como P₂O₅.
4. Pigmento de dióxido de titanio según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el contenido en silicio del recubrimiento tiene un valor de 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en peso, calculado como SiO₂.
- 15 5. Pigmento de dióxido de titanio según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el contenido en titanio del recubrimiento tiene un valor de 0,1 a 6,0 % en peso, calculado como TiO₂.
6. Procedimiento para fabricar un pigmento de dióxido de titanio recubierto, que incluye las etapas:
 - a) facilitar una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio sin recubrimiento,
 - b) añadir un componente de aluminio y un componente de fósforo,
 - 20 c) añadir un componente de silicio alcalino y de por lo menos un componente regulador del pH, siendo uno de los componentes reguladores del pH un componente de titanio de reacción ácida y ajustándose el pH de la suspensión a un valor dentro del intervalo de 4 a 9.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que, tras la etapa c), se aplica una capa de óxido de aluminio en una etapa d), mientras que el pH de la suspensión se mantiene en el intervalo de 4 a 9 agregando un componente de aluminio alcalino y un componente de aluminio ácido.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que finalmente en una etapa e) el pH terminal de la suspensión se ajusta a más o menos de 6 a 7 con ayuda de una base/ácido o con una solución salina alcalina/ácida.
- 30 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que la suma de los componentes de aluminio, agregados en las etapas b) a e), tiene un valor de 1,0 a 9,0 % en peso, preferiblemente de 2,0 a 8,0 % en peso y , en especial, de 3,0 a 6,5 % en peso, calculado como Al₂O₃.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que la suma de los componentes de fósforo, agregados en las etapas b) a e), tiene un valor de 1,0 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,5 a 4,0 % en peso, calculado como P₂O₅.
- 35 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado por que la cantidad de componente de silicio, agregada en la etapa c), tiene un valor de 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en peso, calculado como SiO₂.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que la cantidad de componente de titanio, agregada en la etapa c), tiene un valor de 0,1 a 6,0 % en peso, calculado como TiO₂.
- 40 13. Pigmento de dióxido de titanio fabricado por un procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 6 a 12.
14. Utilización del pigmento de dióxido de titanio según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5 o según la reivindicación 13 en la fabricación de papel decorativo.

15. Papel decorativo que contiene un pigmento de dióxido de titanio según la reivindicación 14.