

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 681**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2004 PCT/EP2004/006954**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2005 WO05017049**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2004 E 04740357 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 1646692**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un pigmento de dióxido de titanio**

30 Prioridad:

18.07.2003 DE 10332650

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

04.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 681 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

Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un pigmento de dióxido de titanio

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de la superficie de un pigmento de dióxido de titanio, a un pigmento de dióxido de titanio con elevada opacidad y elevada retención y a su uso en la producción de papel decorativo.

El papel decorativo es un componente de un material de revestimiento decorativo duroplástico que se emplea preferiblemente para la mejora de superficies de muebles y para suelos laminados. Como laminados se designan materiales estratificados en los que, por ejemplo, varios papeles impregnados y estratificados uno sobre otro, o bien papeles y tableros aglomerados o tableros de virutas de madera son prensados entre sí. Mediante el uso de resinas sintéticas especiales se alcanza una estabilidad al rayado, a los golpes, a productos químicos y al calor extraordinariamente elevada.

El uso de papeles especiales (papeles decorativos) posibilita la producción de superficies decorativas, en donde el papel decorativo no sólo sirve como papel decorativo para, p. ej., superficies de materiales de madera no atractivos, sino también como soporte para la resina sintética. A los requisitos que se establecen a un papel decorativo pertenecen, entre otros, la opacidad (capacidad cubridora), solidez a la luz (estabilidad al engrisamiento), solidez de colores, resistencia en húmedo, capacidad de impregnación y capacidad de impresión.

Con el fin de alcanzar la opacidad requerida del papel decorativo es, en principio, extraordinariamente adecuado un pigmento a base de dióxido de titanio. Por norma general, en el caso de la fabricación de papel se mezcla, un pigmento de dióxido de titanio o bien una suspensión de pigmento de dióxido de titanio con una suspensión de celulosa. Junto a los materiales de partida pigmento y celulosa pasan a emplearse, en general también coadyuvantes tales como, p. ej., agentes de resistencia en húmedo y eventualmente otros aditivos tales como, p. ej., determinados materiales de carga. Las interacciones de los distintos componentes (celulosa, pigmento, coadyuvantes y aditivos, agua) entre sí cooperan en la formación del papel y determinan la retención del pigmento. Por retención se entiende la capacidad de retención de todas las sustancias inorgánicas en el papel durante la fabricación.

Una retención baja del pigmento perjudica la opacidad del papel decorativo, por lo tanto actúa en contra de la rentabilidad del procedimiento y conduce a problemas medioambientales y de reciclaje en la producción del papel.

Para la aplicación en el papel decorativo existen una serie de pigmentos de dióxido de titanio. A las propiedades más importantes pertenecen, junto a una buena claridad y solidez a la luz, la retención y la opacidad. Por solidez a la luz se entiende, ante todo, la estabilidad de los laminados frente al engrisamiento bajo la acción de la luz.

Es conocido que se puede conseguir una mejora de la retención y/o de la opacidad, así como una mejora de la solidez a la luz mediante tratamientos posteriores especiales.

En particular, para mejorar la solidez a la luz son conocidos numerosos procedimientos patentados. Según ellos, los pigmentos se tratan en superficie con diferentes sustancias, por ejemplo con Al_2O_3 con contenido en agua y un fosfato de metal incoloro (documento US 3.926.660), con fosfato de zinc/aluminio (documento US 5.114.486), con fosfato de aluminio (documento US 5.785.748) o con fosfato de cerio y con fosfato de aluminio (documento US 4.239.548). En estas patentes se trata de la solidez a la luz de sistemas de resina de melamina pigmentados con TiO_2 , no jugando papel alguno, en particular, las propiedades de retención de los pigmentos. Además de ello, estos procedimientos se distinguen porque el tratamiento de la superficie con fosfato parte de una suspensión de cuerpos base de TiO_2 , cuyo valor del pH se encuentra en el intervalo ácido. Durante o después de la agregación de los distintos componentes de tratamiento posterior, el valor del pH se eleva, partiendo del intervalo ácido, al intervalo de aproximadamente 5 - 8.

El documento GB 724.751 da a conocer un procedimiento para el tratamiento de la superficie de un pigmento de dióxido de titanio, con ayuda del cual se mejora la capacidad de aclaramiento (resistencia al tintado), opacidad y capacidad de humectación en medios de revestimiento orgánicos, mediante la aplicación de una capa de óxido de magnesio-óxido de aluminio. La precipitación de los óxidos tiene lugar a partir del medio ácido mediante la adición de un compuesto alcalino.

Conforme al documento EP 0 406 194 A1, un pigmento de dióxido de titanio es revestido sucesivamente con fosfato de titanio, óxido de zirconio y óxido de aluminio, con el fin de mejorar tanto las propiedades ópticas como la estabilidad a la intemperie.

El documento WO 2004/018568 A1 da a conocer un procedimiento para el tratamiento de la superficie de un pigmento de dióxido de titanio para empleo en papel decorativo con una capacidad cubridora mejorada, una estabilidad al engrisamiento mejorada y una buena retención. En el caso del procedimiento se aplica sobre las partículas de dióxido de titanio una capa de fosfato de aluminio-titanio y, finalmente, una capa de óxido de magnesio.

En el documento EP 0 713 904 B1 (correspondiente al documento US 5.665.466 A) se describe una vía para

5 aumentar la retención mediante un tratamiento posterior, en el que una primera capa de óxido-fosfato de aluminio se aplica a valor del pH ácido de 4 a 6 y una segunda capa de óxido de aluminio precipita en un intervalo de pH de 3 a 10, preferiblemente a pH de aproximadamente 7. Una mejora adicional en la retención se alcanza mediante una tercera capa a base de óxido de magnesio, de modo que el pigmento producido se distingue por capas superpuestas de óxido-fosfato de aluminio, óxido de aluminio y óxido de magnesio.

Otra posibilidad para aumentar la retención se da a conocer en el documento US 5.705.033. Mediante la adición de un polímero catiónico (p. ej., "Nalco 8105", un copolímero a base de acrilamida y cloruro de dialquildimetilamonio, se alcanza una fijación mejorada del pigmento sobre las fibras de celulosa y una retención incrementada.

10 Misión de la presente invención es indicar un procedimiento con el que se puedan preparar pigmentos con una retención mejorada con respecto al estado de la técnica en el caso de una opacidad al menos constantemente elevada y al menos una buena solidez a la luz para el empleo en papeles decorativos.

15 El problema se resuelve mediante el tratamiento posterior del pigmento de dióxido de titanio, de manera que en el tratamiento posterior, en una primera etapa, se añade un componente de aluminio y un componente de fósforo en la suspensión de dióxido de titanio, manteniéndose el valor del pH en al menos 10,5, y en una segunda etapa, mediante la adición de un componente de carácter ácido, el valor del pH se reduce por debajo 9.

Otras variantes ventajosas del procedimiento se describen en las reivindicaciones subordinadas.

Por lo tanto, objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento posterior de pigmentos de dióxido de titanio que conduce a pigmentos con una retención mejorada, con una opacidad constantemente elevada, además de ello un pigmento con estas propiedades y el uso de ese pigmento para la producción de papel decorativo.

20 En el caso del procedimiento conforme a la invención, sobre la superficie de las partículas de TiO_2 se deposita una capa a base de compuestos de aluminio y fósforo, eventualmente mezclados con óxido-hidrato de aluminio. La composición depende de las cantidades empleadas del componente de aluminio y del componente de fósforo. En lo que sigue, se designa a esta capa de manera simplificada como capa de óxido-fosfato de aluminio.

25 La invención se basa en que la capa de óxido-fosfato de aluminio precipita a partir del medio alcalino. Decisivo para el procedimiento es que el componente de aluminio y el componente de fósforo se añadan primeramente a la suspensión de TiO_2 alcalina que presenta un pH de al menos 10, y que el valor del pH no se reduzca durante la adición a por debajo de 10,5. Se ha demostrado que en el caso de mantener estas condiciones se puede alcanzar una retención mejorada de los pigmentos con respecto a los procedimientos conocidos en los que óxido-fosfato de aluminio precipita a partir del medio de carácter ácido o también frente a modos de proceder en los que durante la adición del componente de aluminio y del componente de fósforo, el valor del pH de la suspensión se reduce a por debajo de 9.

30 El procedimiento de tratamiento de la superficie en el que se fundamenta la invención parte de una suspensión de cuerpos base de TiO_2 acuosa y preferentemente molida en húmedo. La molienda en húmedo se lleva a cabo, eventualmente, en presencia de un agente dispersante. Por cuerpos base de TiO_2 se entiende el pigmento bruto de TiO_2 todavía no tratado posteriormente. Preferiblemente, se emplea un cuerpo base de TiO_2 producido según el proceso del cloruro. El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura inferior a $80^\circ C$, preferiblemente a 55 hasta $65^\circ C$. La suspensión se ajusta primero con compuestos alcalinos adecuados, p. ej., NaOH, a un valor del pH de al menos 10. Esto sucede, en el caso de que tenga lugar una molienda en húmedo, de manera ideal antes de la molienda.

35 En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención, seguidamente se añade a la suspensión un componente de aluminio y un componente de fósforo, en cada caso en forma de una disolución acuosa. Es decisivo para la invención que durante la adición de los componentes el valor del pH de la suspensión se mantenga en al menos 10,5 y, preferiblemente, en al menos 11. Compuestos de aluminio adecuados son sales solubles en agua de reacción alcalina o ácida, por ejemplo aluminato de sodio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, etc. Sin embargo, esta elección no ha de entenderse como una limitación. Particularmente adecuado es aluminato de aluminio. Si se trata de un compuesto que actúa de forma ácida, que en el caso de la adición reduciría el valor del pH por debajo de 10,5, este efecto ha de compensarse en el sentido de la invención mediante la adición de un compuesto alcalino adecuado tal como NaOH. Para el experto en la materia resultan familiares los compuestos alcalinos adecuados y las cantidades necesarias con el fin de mantener el valor del pH en al menos 10,5. El compuesto de aluminio ha de añadirse en una cantidad de 2,0 a 9,0% en peso, preferiblemente de 4,0 a 6,0% en peso, calculado como Al_2O_3 y referido al cuerpo base de TiO_2 . Compuestos de fósforo adecuados son compuestos inorgánicos tales como fosfatos de metales alcalinos, fosfato de amonio, polifosfatos, ácido fosfórico, etc. Esta elección no ha de entenderse como una limitación. Particularmente adecuados son hidrógeno-fosfato disódico o ácido fosfórico. En el caso de compuestos de fósforo, en cuya adición el valor del pH bajaría por debajo de 10,5, este efecto se ha de compensar asimismo mediante la adición de un compuesto alcalino adecuado tal como NaOH. Para el experto en la materia resultan familiares los compuestos alcalinos adecuados y las cantidades necesarias con el fin de mantener el valor del pH en al menos 10,5. El componente de fósforo se añade en una concentración de 1,0 a 5,0% en peso, preferiblemente de 1,5 a 3,5% en peso, y en

particular de 2,0 a 3,0% en peso, calculado como P_2O_5 referido al cuerpo base de TiO_2 .

El componente de Al y el componente de P pueden aportarse a la suspensión en secuencia arbitraria individualmente uno tras otro o al mismo tiempo.

- 5 A continuación, en la etapa b) tiene la lugar la adición de un compuesto de carácter ácido con el fin de reducir el valor del pH a por debajo de 9, preferiblemente al intervalo de 3,5 a 8, y de manera particularmente preferida a 4,5 – 6,0.

El compuesto de carácter ácido empleado puede ser un ácido tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico u otro ácido adecuado. Además de ello, en el caso del compuesto de carácter ácido se puede tratar también de una correspondiente sal que reacciona en condiciones ácidas tal como, por ejemplo, sulfato de aluminio.

- 10 Se ha manifestado ventajoso, en una etapa c) entonces subsiguiente, aplicar una capa como óxido-hidrato de aluminio con ayuda de un tratamiento de “pH fijo”, de manera que mediante la adición paralela de un compuesto de aluminio de carácter ácido y de un compuesto de aluminio alcalino (p. ej., aluminato de sodio/sulfato de aluminio) o mediante la adición de un compuesto de aluminio alcalino tal como aluminato de sodio y un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, o mediante la adición de un compuesto de aluminio de carácter ácido tal como, p. ej., sulfato de aluminio
15 junto con una lejía tal como, p. ej., NaOH, el valor del pH puede mantenerse ampliamente constante. Como favorable para el tratamiento de pH fijo se han establecido en este caso valores del pH entre 4 y 9. Para el ajuste de este valor del pH se adecúan, por ejemplo, lejías o ácidos (p. ej., NaOH / H_2SO_4) o disoluciones salinas que reaccionan de forma alcalina o ácida (p. ej. aluminato de sodio / sulfato de aluminio). Como particularmente ventajoso se ha manifestado llevar a cabo el tratamiento de pH fijo al valor de pH al que se redujo en la etapa b).

- 20 Según se requiera, a continuación tiene lugar, en una etapa d), un ajuste del pH hasta aproximadamente 6 a 7, por ejemplo con lejías / ácidos (p. ej., NaOH / H_2SO_4) o con disoluciones salinas alcalinas / ácidas tales como aluminato de sodio / sulfato de aluminio. La cantidad de los compuestos de aluminio empleados en las etapas b), c) y d), calculada como Al_2O_3 , se ha de calcular en base a la cantidad de Al_2O_3 ya utilizada en la etapa a). La suma de los compuestos de aluminio empleados en la etapa a) a la etapa d), calculada como Al_2O_3 , referidos a los cuerpos base
25 de TiO_2 , asciende de manera ideal a 2,0 – 9,0% en peso y preferiblemente a 4,0 – 6,0% en peso. Asimismo, la cantidad de fósforo empleado eventualmente en la etapa b) y la etapa c), calculado como P_2O_5 , se ha de calcular como la cantidad de P_2O_5 utilizada en la etapa a). La suma de los compuestos de fósforo empleados en la etapa a) a la etapa c), calculados como P_2O_5 , asciende, por lo tanto, de manera ideal a 1,0 hasta 5,0% en peso, preferiblemente 1,5 hasta 3,5% en peso, y en particular a 2,0 hasta 3,0% en peso, calculado como P_2O_5 referido al
30 cuerpo base de TiO_2 .

Junto con el componente de Al y el componente de P, en la etapa a) pueden añadirse a la suspensión otras disoluciones de sales de metales de, p. ej., Ce, Ti, Si, Zr o Zn, que a continuación precipitan en la etapa b) conjuntamente en forma de fosfato u óxido-hidrato sobre la superficie de las partículas.

- 35 Además, es posible aplicar, antes o después de la etapa c), otra capa inorgánica tal como se conoce del estado de la técnica (p. ej., compuestos con contenido en Zr, Ce, Si, Ti o Zn).

- El pigmento de TiO_2 tratado posteriormente se separa de la suspensión mediante métodos de filtración conocidos por el experto en la materia, y la torta de filtración resultante se lava con el fin de separar las sales solubles. A la pasta de filtración lavada puede añadirse por mezcladura para mejorar la solidez a la luz del pigmento en el laminado antes o durante el subsiguiente secado, un compuesto con contenido en nitrato, p. ej., KNO_3 , $NaNO_3$,
40 $Al(NO_3)_3$ en una cantidad de 0,05 – 0,5%, calculado como NO_3 . Durante la subsiguiente molienda, por ejemplo con un molino de vapor, puede agregarse al pigmento un compuesto orgánico de la serie de los que habitualmente se utilizan en la producción de pigmentos de TiO_2 y que son conocidos por el experto en la materia, p. ej., polialcohol (trimetilpropano). Alternativamente a la adición de los compuestos con contenido en nitrato, antes o durante el secado puede tener lugar la adición de sustancias de este tipo también durante la molienda.

- 45 El pigmento producido según este procedimiento muestra, con respecto a los pigmentos comparativos, una retención mejorada y una opacidad mejorada y es óptimamente adecuado para su empleo para papel decorativo.

- El procedimiento de tratamiento posterior conforme a la invención se lleva a cabo habitualmente en un modo discontinuo. Sin embargo, también es posible trabajar en un procedimiento casi-continuo con ayuda de un mezclador en línea que garantiza una homogeneización óptima. En cualquier caso, se ha de asegurar que el componente de Al
50 y el de P se añadan antes de la precipitación en un intervalo de pH de al menos 10,5.

En lo que sigue se describe la invención a modo de ejemplo:

Ejemplo 1:

- Una suspensión de TiO_2 molida con arena procedente del proceso del cloruro, con una concentración de TiO_2 de 450 g/l se ajusta a 60°C con NaOH a un valor del pH de 10. Con agitación se añaden a la suspensión 2,0% en peso
55 de Al_2O_3 en forma de aluminato de sodio. Con ello, se ajusta un valor del pH de aproximadamente 13. Después de

un tiempo de agitación de 30 minutos, se añaden 2,5% en peso de P_2O_5 en forma de una disolución de hidrógeno-fosfato disódico. El valor del pH de la suspensión permanece en aproximadamente 13. Le sigue un tiempo de agitación adicional de 30 minutos. La suspensión se ajusta, en la siguiente etapa, a un valor del pH de 5 mediante la adición de sulfato de aluminio (correspondiente a 2,4% en peso de Al_2O_3). A continuación se añade por mezcladura 0,9% en peso de Al_2O_3 en forma de una adición paralela de disolución de sulfato de aluminio y disolución de aluminato de aluminio, de modo que el valor del pH se mantiene en 5. La suspensión se ajusta a un valor del pH de 6,8 después de un tiempo de agitación de 60 minutos con ayuda de una disolución alcalina de aluminato de sodio.

La suspensión de TiO_2 tratada posteriormente se filtra después de un tiempo de agitación adicional de 2 horas, y se libera mediante lavado de las sales solubles en agua. La pasta de filtro lavada se seca en un secador de pulverización después de la adición de aproximadamente 0,18% de NO_3 en forma de $NaNO_3$ y, a continuación, se muele con vapor.

El pigmento producido conforme a la invención contiene los siguientes elementos de tratamiento posterior, expresados en forma de sus óxidos: 2,5% en peso de P_2O_5 y 5,5% en peso de Al_2O_3 , en cada caso referidos al cuerpo base de TiO_2 , y 0,18% en peso de NO_3 .

15 Ejemplo Comparativo 1:

Una suspensión de TiO_2 molida con arena procedente del proceso del cloruro con una concentración de TiO_2 de 450 g/l se ajusta a un valor del pH de 10 a 60°C con NaOH. Bajo agitación se añaden a la suspensión 2,4% en peso de P_2O_5 en forma de disolución de hidrógeno-fosfato disódico. El tiempo de adición asciende a 30 minutos, el valor del pH de la suspensión se mantiene en aproximadamente 10. Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se añaden por mezcladura a la suspensión a continuación, en el espacio de 30 minutos, 3,0% en peso de Al_2O_3 en forma de disolución ácida de sulfato de aluminio. El valor del pH de la suspensión desciende hasta 2,5. La suspensión de carácter ácido se ajusta a un valor del pH de 7 después de un tiempo de agitación de 30 minutos con ayuda de una disolución alcalina de aluminato de sodio en una cantidad de 3,4% en peso calculada como Al_2O_3 . La suspensión de TiO_2 tratada posteriormente se filtra después de un tiempo de agitación adicional de dos horas y media y, mediante lavado, se libera de las sales solubles en agua. La pasta de filtración lavada se seca en un secador de pulverización después de la adición de aproximadamente 0,23% en peso de NO_3 en forma de $NaNO_3$ y, a continuación, se muele por vapor.

El pigmento comparativo, así producido, contiene los siguientes elementos de tratamiento posterior, expresados en forma de sus óxidos: 2,4% en peso de P_2O_5 y 6,4% en peso de Al_2O_3 , en cada caso referidos al cuerpo base de TiO_2 , y 0,23% en peso de NO_3 .

Ejemplo Comparativo 2:

Una suspensión de TiO_2 molida con arena procedente del proceso del cloruro con una concentración de TiO_2 de 450 g/l se ajusta a un valor del pH de 10 a 60°C con NaOH. Bajo agitación la suspensión se ajusta a continuación a pH = 5 con ácido fosfórico. Después de un tiempo de agitación de 30 minutos se añaden a la suspensión, en el espacio de 60 minutos, 2,1% en peso de P_2O_5 en forma de H_3PO_4 (al 80%) junto con 2,0% en peso de Al_2O_3 en forma de disolución de aluminato de sodio, manteniéndose en pH 5 el valor del pH mediante una adición paralela de los dos componentes o bien después del consumo del ácido fosfórico con H_2SO_4 . La suspensión se ajusta a un valor del pH de 7 después de un tiempo de agitación de 30 minutos con ayuda de una disolución alcalina de aluminato de sodio. A continuación, tiene lugar la adición de 2,3% de Al_2O_3 en forma de una adición paralela de aluminato de sodio y sulfato de aluminio a un valor del pH de aproximadamente 7. La suspensión de TiO_2 tratada posteriormente se filtra después de un tiempo de agitación adicional de dos horas y media y, mediante lavado, se libera de las sales solubles en agua. La pasta de filtración lavada se seca en un secador de pulverización después de la adición de aproximadamente 0,18% en peso de NO_3 en forma de $NaNO_3$ y, a continuación, se muele por vapor.

El pigmento comparativo, así producido, contiene los siguientes elementos de tratamiento posterior, expresados en forma de sus óxidos: 2,5% en peso de P_2O_5 y 4,5% en peso de Al_2O_3 , en cada caso referidos al cuerpo base de TiO_2 , y 0,18% en peso de NO_3 .

Métodos de ensayo y resultados del ensayo

Métodos de ensayo

Los pigmentos de dióxido de titanio producidos de esta manera se incorporaron en el papel decorativo y, a continuación, se examinaron en relación con sus propiedades ópticas y solidez a la luz en laminados prensados. Para ello, el pigmento de dióxido de titanio a examinar se incorporó en celulosa y se prepararon hojas con un peso de la hoja de aproximadamente 80 g/m² y una proporción en masa de TiO_2 de aproximadamente 40%.

a) Producción del laminado (escala de laboratorio)

Para la evaluación de las propiedades ópticas del papel decorativo y, con ello, de la calidad del pigmento de dióxido de titanio es importante comparar papeles decorativos del mismo contenido en cenizas. Para ello, es necesario que

la cantidad de pigmento de dióxido de titanio empleada para la formación de la hoja se adapte, de manera correspondiente a la retención, a la proporción en masa de TiO_2 deseada en el papel, en este caso $40\% \pm 1$ o bien al peso por unidad de superficie deseado, en este caso $80 \text{ g/m}^2 \pm 1$. Para la formación de una hoja se utilizaron en estos ensayos 1,56 g de celulosa (secada al horno). El modo de proceder y los coadyuvantes empleados son conocidos por el experto en la materia.

Se determinaron a continuación el contenido en dióxido de titanio (cenizas en [%]) de una hoja, así como la retención del pigmento. Para la determinación del contenido en dióxido de titanio se transformó en cenizas una cantidad en peso definida del papel producido con un reductor a cenizas rápido a 900°C . Sobre el peso total del residuo se ha de calcular la proporción en masa de TiO_2 (cenizas en [%]). Para el cálculo del contenido en cenizas se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Contenido en cenizas } [\text{g/m}^2] = (\text{Cenizas } [\%] \times \text{Peso por unidad de superficie } [\text{g/m}^2] / 100 [\%])$$

Por retención se entiende la capacidad de retención de todas las sustancias inorgánicas en la hoja de papel sobre el tamiz de la máquina para la fabricación de papel. La denominada retención de un paso, que se determina aquí, indica la proporción porcentual que queda retenida durante el proceso de revestimiento único de la máquina para la fabricación de papel. La proporción porcentual de las cenizas referida a la proporción en masa del pigmento empleado en el sólido total de la suspensión proporciona la retención:

$$\text{Retención } [\%] = \frac{\text{Cenizas } [\%] \times (\text{Peso neto pigmento } [\text{g}] + \text{Peso total celulosa } [\text{g}])}{\text{Peso neto pigmento } [\text{g}]}$$

El tratamiento ulterior del papel comprendía la impregnación y el prensado para formar laminados. La hoja impregnada de resina se sumergió por completo en una disolución de resina de melamina, después se estiró entre 2 rasquetas con el fin de garantizar una aplicación determinada de resina y, a continuación, se pre-condensó a 130°C en un armario de secado por aire circulante. De manera correspondiente, tuvo lugar una segunda impregnación. La aplicación de la resina ascendió a 120 hasta 140% del peso de la hoja. La hoja tenía una humedad residual de 5 a 6% en peso. Las hojas condensadas se plegaron con papeles de núcleo impregnados con resina fenólica y papel de la capa inferior negra para formar paquetes prensados.

Para la valoración de los pigmentos de ensayo, la estructura del laminado consistía en 9 capas: papel decorativo, papel decorativo, papel de núcleo, papel de núcleo, respaldo a base de una capa inferior negra, papel de núcleo, papel de núcleo, capa inferior negra, papel decorativo.

El prensado de los paquetes tuvo lugar con ayuda de una prensa de laminado Wickert tipo 2742 a temperatura de 140°C y una presión de 90 bares durante un tiempo de prensado de 300 segundos.

b) Ensayo

La medición de las propiedades ópticas de los laminados tuvo lugar con un espectrofotómetro habitual en el comercio.

Para la valoración de las propiedades ópticas de sustancias de prensado en capas se determinan los valores de color (CIELAB L^* , $-a^*$, $-b^*$) según la norma DIN 6174 con ayuda del aparato medidor de color ELREPHO® 3000 a lo largo de dos papeles decorativos y a lo largo de capas inferiores negras. La opacidad es una medida de la transparencia o transmisión del papel. Como medida para la opacidad de los laminados se eligieron las siguientes magnitudes: CIELAB L^*_{negro} , la claridad de los laminados medida a través de papel de capa inferior negra, y el valor de opacidad $L [\%] = Y_{\text{negro}}/Y_{\text{blanco}} \times 100$, determinado a partir de valor Y medido sobre papel de la capa inferior negra (Y_{negro}) y el valor Y a través de dos papeles decorativos (Y_{blanco}).

Resultados del ensayo

La Tabla 1 muestra los resultados del ensayo para laminados que se produjeron con el pigmento de acuerdo con la invención (Ejemplo 1) y con dos pigmentos comparativos (Ejemplos Comparativos 1 y 2). Se demuestra que el pigmento conforme a la invención, con una incorporación de pigmento igual, presenta con respecto a los pigmentos comparativos, una retención claramente superior.

La Tabla 2 muestra asimismo resultados del ensayo de los laminados que se produjeron con el pigmento conforme a la invención (Ejemplo 1) y con dos pigmentos comparativos (Ejemplos Comparativos 1 y 2), no obstante con una incorporación de pigmento claramente reducida de pigmento conforme a la invención (Ejemplo 1). Aquí se demuestra que incluso con una cantidad pesada de pigmento reducida de 1,8 g en el caso del Ejemplo 1 frente a 2,2 o bien 2,1 g (Ejemplos Comparativos 1 y 2) se alcanzan casi los mismos contenidos en cenizas y, a pesar de ello, una opacidad mejorada. Se conservan las buenas propiedades ópticas restantes. La solidez a la luz de los laminados con el pigmento conforme a la invención y con los pigmentos comparativos era equiparablemente buena.

Tabla 1

Pigmento	Peso neto del pigmento [g]	Cenizas [%]	Contenido en cenizas [g/m ²]	Peso por unidad de superficie [g/m ²]	Retención [%]
5 Ejemplo 1	2,1	41,7	34,8	83,3	73
Ejemplo Comparativo 1	2,2	40,6	32,9	81,1	69
Ejemplo Comparativo 2	2,1	40,1	32,3	80,4	70

Tabla 2:

Pigmento	Peso neto del pigmento [g]	Contenido en cenizas [g/m ²]	Óptica (Laminado)			Opacidad (Laminado)		
			CIELAB	CIELAB	CIELAB	CIELAB	CIELAB	CIELAB
			L* _{bianco}	a* _{bianco}	b* _{bianco}	L* _{negro}	b* _{bianco}	Valor de opacidad L[%]
Ejemplo 1	1,8	32,3	93,4	-1,3	2,2	90,1	91,2	
Ejemplo Comparativo 1	2,2	32,9	93,3	-1,3	2,1	89,9	91,0	
Ejemplo Comparativo 2	2,1	32,3	93,2	-1,3	2,2	89,8	90,9	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un pigmento de dióxido de titanio tratado posteriormente, caracterizado por que
 - a) en la primera etapa se añade un componente de aluminio y un componente de fósforo en la suspensión de dióxido de TiO_2 , manteniéndose el valor del pH en al menos 10,5, y
 - b) en una segunda etapa, mediante la adición de un componente de carácter ácido, el valor del pH se reduce por debajo 9.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa a) como componente de aluminio se emplean compuestos de aluminio solubles en agua, preferiblemente aluminato de sodio, y como componente de fósforo se emplean compuestos de fosfato inorgánicos o ácido fosfórico, preferiblemente hidrógeno-fosfato disódico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa b) como componente ácido se emplea un ácido o una sal de reacción ácida, preferiblemente sulfato de aluminio.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa a) se mantiene un valor del pH de al menos 11.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa b) el valor del pH se reduce al intervalo de 3,5 a 8, y preferiblemente a 4,0 - 6,0.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que después de la etapa b), en una etapa c), se aplica otra capa de óxido-hidrato de aluminio, ajustando el valor del pH de la suspensión en el intervalo de 4 a 9, y este valor del pH se mantiene constante mediante la adición paralela de un compuesto alcalino de aluminio y un compuesto de carácter ácido, preferiblemente aluminato de sodio / sulfato de aluminio o aluminato de sodio / ácido sulfúrico.
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que al final del tratamiento posterior, en una etapa d), el valor final del pH de la suspensión se ajusta a aproximadamente 6 a 7 con ayuda de lejía / ácido tal como $NaOH / H_2SO_4$ o con una disolución salina alcalina / ácida tal como aluminato de sodio / sulfato de aluminio.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la suma de los compuestos de aluminio añadidos en la etapa a) a la etapa d), calculada como Al_2O_3 , referidos a los cuerpos base de TiO_2 , asciende a 2,0 hasta 9,0% en peso, preferiblemente a 4,0 hasta 6,0% en peso.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la suma de los compuestos de fósforo empleados en la etapa a) y la etapa b), calculados como P_2O_5 , asciende a 1,0 hasta 5,0% en peso, preferiblemente a 1,5 hasta 3,5% en peso, en particular a 2,0 hasta 3,0% en peso, referido al cuerpo base de TiO_2 .
10. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que en la etapa a), conjuntamente con el componente de Al y el componente de P se añaden a la suspensión otras disoluciones de sales de metales de, p. ej., Ce, Ti, Si, Zr o Zn.
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que antes o después de la etapa c) se aplica otra capa inorgánica.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el pigmento para la mejora de la solidez a la luz en el laminado se trata con nitrato, de modo que el pigmento acabado contiene hasta 1,0% en peso de NO_3 .
13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que durante la molienda final se aplica una sustancia orgánica.