

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 855**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/36** (2006.01)

**D21H 17/67** (2006.01)

**D21H 17/69** (2006.01)

**D21H 21/28** (2006.01)

**D21H 27/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2012 PCT/EP2012/001229**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12712223 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2694599**

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

30 Prioridad:

**01.04.2011 DE 102011015856**

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

**25.09.2017**

73 Titular/es:

**KRONOS INTERNATIONAL, INC. (100.0%)**

**Peschstr. 5**

**51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SIEKMAN, JANINE;**

**JUERGENS, VOLKER;**

**BLUEMEL, SIEGFRIED;**

**BREYDER, ALEXANDER y**

**SCHMITT, VOLKER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 633 855 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 superficie de un pigmento de dióxido de titanio

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficie de un pigmento de dióxido de titanio, a un pigmento de dióxido de titanio con alta resistencia a la luz (estabilidad contra la coloración grisácea) y a su uso en la fabricación de papel decorativo.

**Antecedentes técnicos de la invención**

El papel decorativo es un componente de un material de revestimiento duroplástico de decoración que se utiliza preferiblemente para mejorar las superficies de muebles y de suelos laminados. Como laminados se designan materiales laminados en los que se apilan entre sí, por ejemplo, múltiples papeles o papeles y tableros de fibras duras o de virutas de madera, impregnados y recubiertos. Por medio del uso de resinas sintéticas especiales se obtienen laminados con una resistencia extraordinariamente alta al rayado, impactos, sustancias químicas y al calor.

La utilización de papeles especiales (papeles decorativos) permite fabricar superficies decorativas en las que el papel decorativo no sólo sirve como papel de recubrimiento de, por ejemplo, superficies de materiales de madera poco atractivas, sino también como soporte para la resina sintética. Entre los requisitos que se exigen a un papel decorativo se incluyen, entre otros, opacidad (capacidad de recubrimiento), resistencia a la luz (estabilidad contra la coloración grisácea), solidez de color, resistencia a la humedad, impregnabilidad y capacidad de revestimiento.

Para lograr la opacidad requerida del papel decorativo resulta muy apropiado, en principio, un pigmento basado en dióxido de titanio. En la fabricación del papel se mezclan por lo general un pigmento de dióxido de titanio o una suspensión de pigmento de dióxido de titanio con una suspensión de pulpa de papel. Además del pigmento y de la pulpa de papel, se utilizan otros componentes coadyuvantes tales como, por ejemplo, agentes de resistencia a la humedad y, eventualmente, otros aditivos tales como, por ejemplo, determinadas cargas. Las interacciones de los distintos componentes individuales (pulpa de papel, pigmento, coadyuvantes y aditivos, agua) contribuyen a 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.

Existe una serie de pigmentos de dióxido de titanio que se pueden utilizar en el papel decorativo. La resistencia a la luz se encuentra entre las propiedades más importantes que incluyen, además, una buena luminosidad y opacidad. Es sabido que el dióxido de titanio es fotoquímicamente activo. Un papel decorativo pigmentado con dióxido de titanio exhibe, bajo la influencia de la radiación UV, en presencia de humedad y oxígeno, una coloración grisácea creciente. Por resistencia a la luz se entiende, sobre todo, la resistencia de los laminados al desarrollo de una coloración grisácea bajo la acción de la radiación UV.

Para mejorar la resistencia a la luz (estabilidad contra la coloración grisácea) del papel decorativo, habitualmente el pigmento de dióxido de titanio se recubre con compuestos de aluminio, en particular con fosfato de aluminio.

Por ejemplo, el documento US 5.114.486 da a conocer el recubrimiento con fosfato de cinc/aluminio para mejorar la estabilidad contra el desarrollo de la coloración grisácea.

El documento US 5.785.748 describe un procedimiento para el revestimiento uniforme del dióxido de titanio con fosfato de aluminio, en el que se agrega una mezcla de ácido fosfórico concentrado y un compuesto de aluminio a una suspensión de dióxido de titanio y precipita fosfato de aluminio a un valor de pH de 3,5 o superior.

El documento WO 2004/061013 A2 da a conocer un pigmento de dióxido de titanio con buena estabilidad contra la coloración grisácea para usar en papel decorativo, que está provisto de un recubrimiento de fosfato de aluminio y que posee propiedades de superficie especialmente favorables en relación con el punto isoeléctrico y el potencial zeta. La capa de fosfato de aluminio precipita a un valor de pH de 7 que se mantiene constante.

En una forma adicionalmente desarrollada de este procedimiento, según el documento DE 10 2006 045 244 A1, el pigmento recubierto se somete seguidamente a un tratamiento térmico.

Según el documento DE 103 32 650 A1, es posible fabricar un pigmento de dióxido de titanio con una mayor estabilidad contra la coloración grisácea y, simultáneamente, una mejor retención y opacidad. El procedimiento se distingue por que a un valor de pH que se mantiene constante de al menos 10 se agrega un componente de aluminio y un componente de fósforo a una suspensión de dióxido de titanio y, a continuación, se reduce el valor de pH a menos de 9 para precipitar el fosfato de aluminio.

**Definición de la misión y breve descripción de la invención**

Es tarea de la invención ofrecer un procedimiento con el que sea posible fabricar pigmentos de dióxido de titanio con una estabilidad contra la coloración grisácea mejorada con respecto al estado de la técnica, con altos niveles constantes de luminosidad y opacidad para el uso en papeles decorativos.

La misión se resuelve por un procedimiento de fabricación de un pigmento de dióxido de titanio ulteriormente

tratado, que comprende las etapas siguientes:

- a) Preparación de una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio no tratadas, con un valor de pH de al menos 8, preferiblemente al menos 9,
- b) adición de ácido fosfórico,
- 5 c) adición de un compuesto de aluminio alcalino,
- d) adición de un compuesto de aluminio ácido.

En las reivindicaciones subordinadas se describen otras variantes convenientes del procedimiento.

Es también objeto de la invención un procedimiento de tratamiento posterior para los pigmentos de dióxido de titanio que conduce a la obtención de pigmentos con estabilidad mejorada contra la coloración grisácea, con altos niveles  
10 constantes de luminosidad y opacidad.

### Descripción de la invención

Tanto en este punto como en lo sucesivo, por "óxido" se entienden también los óxidos que contienen agua o hidratos. Todos los datos que se proporcionan a continuación relativos al valor de pH, temperatura, concentración en % en peso o % en volumen se han de interpretar de tal forma que comprendan todos los valores incluidos en el  
15 intervalo de la precisión de medición correspondiente conocida por el experto en la materia. En el contexto de la presente patente, el dato "cantidad significativa" o "parte significativa" indica la cantidad mínima de un componente a partir de la cual se produce una influencia sobre las propiedades de la mezcla en el marco de la exactitud de la medición.

La invención tiene como base partículas no tratadas de dióxido de titanio (cuerpos básicos de dióxido de titanio) preparadas según el procedimiento de cloruro o el procedimiento de sulfato. Preferiblemente, las partículas de dióxido de titanio están dopadas con aluminio. Son especialmente adecuadas las partículas de dióxido de titanio fabricadas por el procedimiento de cloruro dopadas con aluminio. El nivel de dopaje de aluminio es preferiblemente de 0,5 a 2% en peso, calculado como  $Al_2O_3$ .  
20

En el procedimiento según la invención, sobre la superficie de las partículas de dióxido de titanio se deposita una capa de compuestos de aluminio-fósforo, eventualmente mezclado con óxido de aluminio hidratado. La composición es dependiente de las cantidades utilizadas de los componentes de aluminio y de fósforo y de las cantidades eventualmente presentes de  $Al_2O_3$  dopado. Para simplificar, en lo sucesivo, esta capa se designará como capa de fosfato de óxido de aluminio.  
25

El procedimiento según la invención se inicia con una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio no tratadas, cuyo valor de pH se ajusta al menos a 8, preferiblemente al menos a 9 (etapa a). En una realización del procedimiento, la suspensión se ha sometido previamente a una molienda en húmedo en un molino de agitación para lo que, en la práctica industrial, se pueden usar elementos de molienda tales como arena u óxido de circonio. El procedimiento según la invención se lleva a cabo a una temperatura menor de 80°C, preferiblemente a 45 hasta 65°C, especialmente a 55 hasta 65°C.  
30

A continuación, en una etapa b), se agrega ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), con lo que el valor de pH se reduce a 3 o menos, en especial a 2 o menos. El ácido fosfórico tiene una concentración de aproximadamente 75%.  
35

De manera opcional, antes o durante la adición de ácido fosfórico, se puede agregar a la suspensión un componente de aluminio alcalino o ácido, por ejemplo, aluminato sódico o sulfato de aluminio, de forma que el valor de pH al final de la etapa b) es preferiblemente de 3 o menor, especialmente de aproximadamente 2 o menor.

Se ha comprobado que al final de la etapa b) se disuelve una parte del aluminio de las partículas de dióxido de titanio no tratadas, dopadas con aluminio. Por ejemplo, al final de la etapa b) (con un valor de pH de aproximadamente 2), con un contenido de  $Al_2O_3$  en el cuerpo de base de 1,4% en peso se disuelve aproximadamente 0,2% en peso de aluminio, calculado como  $Al_2O_3$ .  
40

En una etapa c) se agrega, seguidamente, un componente de aluminio alcalino a la suspensión, preferiblemente aluminato sódico. El valor de pH al final de la etapa c) es preferiblemente de al menos 5, especialmente de al menos 7.  
45

A continuación, en una etapa d), se agrega un componente de aluminio ácido, con lo que se alcanza un valor de pH en el intervalo de 4,5 a 7, preferiblemente en el intervalo de 5 a 6.

En una realización especial del procedimiento, se deposita en una etapa e) una capa adicional de óxido de aluminio sobre las partículas de dióxido de titanio, por ejemplo por medio de la adición en paralelo de aluminato sódico y sulfato de aluminio a un valor de pH fijo de aproximadamente 5 (el llamado "procedimiento de pH fijo").  
50

En función de las necesidades, se lleva a cabo, en una etapa f), un ajuste del valor de pH a aproximadamente 6 o 7.

La cantidad de ácido fosfórico usada en la etapa b) es preferiblemente de 1,0 a 5,0% en peso, en particular 1,5 a 3,5% en peso y, de forma especialmente preferida, de 2,0 a 3,0% en peso, calculado como  $P_2O_5$  y con respecto a  $TiO_2$ .

5 La cantidad total de compuestos de aluminio agregados en las etapas c) y d) es, preferiblemente, de 2,5 a 4,0% en peso, calculada como  $Al_2O_3$  y referida a  $TiO_2$ . A esta cantidad se debe sumar también el compuesto de aluminio alcalino o ácido agregada opcionalmente antes o durante la etapa b).

La cantidad total de compuestos de aluminio agregados en las etapas b) a e) asciende preferiblemente a 3,0 hasta 7,0% en peso, en especial, 4,0 a 6,0% en peso, calculada como  $P_2O_5$  y con respecto a  $TiO_2$ .

10 El pigmento de  $TiO_2$  tratado ulteriormente se separa de la suspensión por métodos de filtración conocidos por el experto en la materia, y la torta de filtración formada se lava para separar las sales solubles.

15 El procedimiento según la invención se distingue por que la humedad residual de la torta de filtración se puede reducir en aproximadamente 10%. Por ejemplo, en el procedimiento de tratamiento posterior conocido (por ejemplo, del documento DE 10332650 A1), la torta de filtración tiene una humedad residual de al menos 58% en peso (filtración de Moore), mientras que con el procedimiento según la invención se alcanzan humedades residuales de preferiblemente 52% en peso y menores. De esta forma, se obtiene una ventaja económica importante, dado que en la subsiguiente etapa de secado se debe evaporar una menor cantidad de agua.

20 A la torta de filtración lavada se puede agregar un compuesto que contiene nitrato, por ejemplo,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Al(NO_3)_3$ , antes o durante la subsiguiente desecación, en una cantidad de 0,05 a 0,5% en peso, calculada como  $NO_3$  y referida al pigmento, para mejorar la resistencia a la luz del pigmento en el laminado. Además, para mejorar las propiedades de fluidez se puede agregar al pigmento en una de las fases del proceso, un compuesto orgánico seleccionado de los que se utilizan habitualmente en la fabricación de pigmentos de  $TiO_2$  y que son conocidos por el experto en la materia tales como, por ejemplo, polialcoholes (trimetiloletano, trimetilolpropano, neopentilglicol). De manera alternativa a la adición de compuestos que contienen nitrato, antes o durante la desecación, la adición de tales sustancias se puede efectuar también durante la molienda.

25 En una realización alternativa del procedimiento, el pigmento tratado se somete a un tratamiento térmico a 200 hasta 400°C, preferiblemente 200 a 300°C durante aproximadamente 60 a 180 minutos.

El pigmento fabricado según la invención se distingue, preferiblemente, por un contenido de aluminio de 3,0 a 7,0% en peso, calculado como  $Al_2O_3$ , y un contenido de fosfato de 1,0 a 5,0% en peso, calculado como  $P_2O_5$ .

30 El pigmento fabricado de acuerdo con el procedimiento según la invención exhibe, con respecto a los pigmentos de comparación, una estabilidad mejorada contra la coloración grisácea, con luminosidad y opacidad igualmente buenas, y resulta muy apropiado para ser usado en papel decorativo.

Adicionalmente, la torta de filtración del pigmento muestra, en comparación con el documento DE 10332650 A1, una menor humedad residual, de donde se desprenden ventajas económicas adicionales.

### Ejemplos

35 A continuación, la invención se describirá en base a ejemplos, sin que ello se asocie a una limitación de la invención.

#### Ejemplo 1

40 A una suspensión de  $TiO_2$  molida en húmedo, obtenida del proceso de cloruro, con una concentración de  $TiO_2$  de 450 g/L, un dopaje de aluminio correspondiente a 1,5% en peso de  $Al_2O_3$ , y con un valor de pH de 10, se agregaron 2,5% en peso de  $P_2O_5$  en forma de  $H_3PO_4$  al 75%. De este modo, se obtuvo un valor de pH de aproximadamente 2.

45 A continuación, se agregaron 2,0% en peso de  $Al_2O_3$  como aluminato sódico. Se alcanzó entonces un valor de pH de aproximadamente 10. Seguidamente, en la etapa siguiente, la suspensión se ajustó, mediante la adición de sulfato de aluminio (correspondiente a 1,1 hasta 1,2% en peso de  $Al_2O_3$ ) a un valor de pH de 5. A continuación, se añadieron 2,2% en peso de  $Al_2O_3$  en forma de una adición en paralelo de una solución de sulfato de aluminio y de aluminato sódico, de forma que el valor de pH se mantuvo en 5 (método de pH fijo). Seguidamente, con ayuda de una solución alcalina de aluminato sódico, se ajustó la suspensión a un valor de pH de 5,5 a 7. La suspensión de  $TiO_2$  tratada ulteriormente se filtró y se liberó de las sales hidrosolubles por lavado. La pasta de filtración lavada se secó tras la adición de aproximadamente 0,18% en peso de  $NO_3$  en forma de  $NaNO_3$  en una secadora por aspersión y, seguidamente, se trituró en un molino de chorro.

50 El pigmento fabricado contuvo los siguientes elementos del tratamiento posterior, expresados en forma de sus óxidos: 2,2% en peso de  $P_2O_5$  y 5,8% en peso de  $Al_2O_3$ , con respecto al cuerpo de base de  $TiO_2$ , y 0,18% en peso de  $NO_3$ .

## Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, con la diferencia de que en la etapa del "método de pH fijo" se agregó, en lugar de 2,2% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en forma de una adición paralela de solución de sulfato de aluminio y de aluminato sódico.

- 5 El pigmento fabricado contuvo los siguientes elementos del tratamiento posterior, expresados en forma de sus óxidos: 2,3% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 4,9% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con respecto al cuerpo de base de  $\text{TiO}_2$ , y 0,18% en peso de  $\text{NO}_3$ .

## Ejemplo comparativo

- 10 A una suspensión de  $\text{TiO}_2$  molida en húmedo, obtenida del proceso de cloruro, con una concentración de  $\text{TiO}_2$  de 450 g/L, un dopaje de aluminio correspondiente a 1,5% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y con un valor de pH de 10, se agregaron 2,0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en forma de aluminato sódico. Se obtuvo de este modo un valor de pH  $>12$ . A continuación, se agregaron 2,5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en forma de solución de hidrógeno fosfato disódico. El valor de pH de la suspensión se mantuvo en  $>12$ . Seguidamente, en la etapa siguiente, la suspensión se ajustó a un valor de pH de 5 mediante la adición de sulfato de aluminio (correspondiente a 2,4% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A continuación, se añadieron 15 0,9% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en forma de una adición en paralelo de una solución de sulfato de aluminio y de aluminato sódico, de forma que el valor de pH se mantuvo en 5. Seguidamente, con ayuda de una solución alcalina de aluminato sódico, se ajustó la suspensión a un valor de pH de 6,8. La suspensión de  $\text{TiO}_2$  tratada ulteriormente se filtró y se liberó de las sales hidrosolubles por lavado. La pasta de filtración lavada se secó tras la adición de 20 aproximadamente 0,18% en peso de  $\text{NO}_3$  en forma de  $\text{NaNO}_3$  en una secadora por aspersion y, seguidamente, se trituró en un molino de chorro.

El pigmento fabricado contuvo los siguientes elementos del tratamiento posterior, expresados en forma de sus óxidos: 2,1% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 6,0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con respecto al cuerpo de base de  $\text{TiO}_2$ , y 0,18% en peso de  $\text{NO}_3$ .

## Métodos de ensayo y resultados experimentales

- 25 Fabricación del laminado (a escala de laboratorio)

- Los pigmentos de dióxido de titanio fabricados según los Ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo se incorporaron en un papel decorativo y, a continuación, se analizaron en función de sus propiedades ópticas y resistencia a la luz en laminados prensados. A tal efecto, los pigmentos de dióxido de titanio que se debían estudiar se incorporaron en pulpa de papel y se produjeron hojas con una masa superficial de aproximadamente 80  $\text{g}/\text{m}^2$  y una fracción en masa 30 de  $\text{TiO}_2$  de aproximadamente 30  $\text{g}/\text{m}^2$ .

- Para la evaluación de las propiedades ópticas de los papeles decorativos y, por lo tanto, la calidad del pigmento de dióxido de titanio, es importante que se comparen papeles decorativos con el mismo contenido de ceniza. Para ello, es necesario adaptar la cantidad utilizada de pigmento de dióxido de titanio para la formación de la hoja correspondiente a la retención en la fracción en masa de  $\text{TiO}_2$  en el papel, en este caso 30  $\text{g}/\text{m}^2 \pm 1$ , o el peso superficial deseado, en este caso 80  $\text{g}/\text{m}^2 \pm 1$ . Para la formación de una hoja se depositaron en este ensayo 1,65 g de pulpa de papel (secada al horno). El experto en la materia conoce el procedimiento y los coadyuvantes usados.

- A continuación, se determinó el contenido de dióxido de titanio (cenizas en [%]) de una hoja. En la determinación del contenido de dióxido de titanio se incineró una cantidad en peso definida del papel fabricado con un incinerador rápido a 900°C. A partir del peso final del residuo se calcula la fracción en masa de  $\text{TiO}_2$  (cenizas en [%]). Para el cálculo del contenido de ceniza se usó la fórmula siguiente:

$$\text{Contenido de ceniza [g/m}^2\text{]} = (\text{ceniza [\%]} \times \text{peso de superficie [g/m}^2\text{]}) / 100 [\%]$$

- El procesamiento adicional del papel comprendió la impregnación y prensado de los laminados. La hoja que se debía impregnar con resina se sumergió por completo en una solución de resina de melamina, seguidamente se hizo pasar entre 2 rascadores para garantizar una incorporación determinada de la resina y, por último, se pre-condensó 45 en un horno de convección a 130°C. La capa de resina fue de 110 a 140% del peso de la hoja. La hoja tuvo una humedad residual de 5,7 a 6,2% en peso. Las hojas condensadas se depositaron sobre papeles de núcleo impregnados en resina fenólica y se unieron con papeles subyacentes blancos o negros en paquetes de prensa.

- Para la medición de las propiedades ópticas, los paquetes de prensa se elaboraron de la forma siguiente: papel decorativo, papel subyacente blanco o negro, 6 hojas de papel de núcleo, papel subyacente blanco o negro, papel decorativo. Para medir la estabilidad contra la coloración grisácea, los paquetes de prensa se elaboraron de la forma siguiente: papel decorativo, 5 hojas de papel de núcleo, papel subyacente blanco.

El prensado de los paquetes se lleva a cabo con ayuda de una prensa de laminación Wickert Tipo 2742 a una temperatura de 140°C y una presión de 90 bar durante un periodo de prensado de 300 segundos.

Pruebas

La medición de las propiedades ópticas y de la estabilidad contra la coloración grisácea de los laminados tuvo lugar con dispositivos disponibles en el comercio (espectrofotómetro, equipo Xenotest).

5 Para evaluar las propiedades ópticas de los laminados se determinaron los valores colorimétricos (CIELAB L\*, -a\*, -b\*) según la norma DIN 6174, con ayuda del dispositivo de medición de color ELREPHO® 3300 sobre papel subyacente blanco o negro.

Como medida de la luminosidad, se utilizó el valor colorimétrico CIELAB L\* sobre papel subyacente blanco (L\*<sub>blanco</sub>).

10 La opacidad mide la transmisión de luz o la transmisión del papel. Como medida de la opacidad de los laminados se seleccionaron los siguientes parámetros: CIELAB L\*<sub>negro</sub>, la luminosidad de los laminados medida sobre papel subyacente negro, y el valor de opacidad L [%] = Y<sub>negro</sub>/Y<sub>blanco</sub> x 100, calculado a partir del valor Y medido sobre papel subyacente negro (Y<sub>negro</sub>) y el valor de Y sobre papel subyacente blanco (Y<sub>blanco</sub>). Los dos valores, CIELAB L\*<sub>negro</sub> y L [%], se estandarizaron a un contenido de ceniza de 30,0 g/m<sup>2</sup>. Para evaluar la estabilidad contra la coloración grisácea (resistencia a la luz) de los pigmentos de dióxido de titanio o de las mezclas de pigmentos de dióxido de titanio, las muestras correspondientes de laminado se iluminan en un XENOTEST® Alpha. Se midieron los valores colorimétricos CIELAB L\*, a\* y b\* según la Norma DIN 6174 antes y después de un periodo de iluminación de 96 horas de duración en XENOTEST® Alpha. La fuente de luz es una lámpara de arco de xenón con una intensidad de radiación de 70 W/m<sup>2</sup>. La temperatura en la sala de pruebas del dispositivo es de 45°C, la humedad relativa es de 30%. Las muestras se iluminan en un "recorrido en espiral". Como medida de la estabilidad contra la coloración grisácea se determinaron tanto  $\Delta L^* = L^*_{antes} - L^*_{después}$ , así como  $\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ .

20 Resultados experimentales

La Tabla muestra los resultados experimentales para laminados fabricados con pigmentos según la invención (Ejemplos 1 y 2) y con un pigmento de comparación (Ejemplo comparativo). Se demuestra que los laminados fabricados con los pigmentos según la invención exhiben una estabilidad contra la coloración grisácea claramente mayor, con idénticos valores de luminosidad y opacidad, en comparación con un laminado que contiene un pigmento producido según el estado de la técnica.

Tabla

	Estabilidad contra la coloración grisácea		Contenido de ceniza [g/m <sup>2</sup> ]	Opacidad		Valor colorimétrico CIELAB L* <sub>blanco</sub>
	$\Delta L^*$	$\Delta E$		L* <sub>negro</sub>	[%]	
Ejemplo 1	-0,72	0,73	30,4	90,3	90,5	93,6
Ejemplo 2	-0,64	0,65	30,1	90,4	90,8	93,6
Ejemplo comparativo	-0,92	0,94	30,6	90,4	90,7	93,6

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para fabricar un pigmento de dióxido de titanio tratado ulteriormente, caracterizado por las etapas siguientes:
- 5 a) poner a disposición una suspensión acuosa de partículas no tratadas de dióxido de titanio, con un valor de pH de al menos 9,
- b) adición de ácido fosfórico, con lo que se alcanza un valor de pH de 3 y menor,
- c) adición de un compuesto de aluminio alcalino,
- d) adición de un compuesto de aluminio ácido.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que al final de la etapa b) se alcanza un valor de pH de 2 o menor.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que al final de la etapa c) se alcanza un valor de pH de al menos 5, preferiblemente de al menos 7.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que al final de la etapa d) se alcanza un valor de pH de 4,5 a 7, preferiblemente 5 a 6.
- 15 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que antes o durante la etapa b) se agrega un compuesto de aluminio alcalino o ácido, y al final de la etapa b) se alcanza un valor de pH de 3 o menor, preferiblemente 2 y menor.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en una etapa e) se aplica una capa de óxido de aluminio.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la capa de óxido de aluminio se aplica por la adición paralela de aluminato sódico y sulfato de aluminio, a un valor de pH fijo de aproximadamente 5.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la suma de los compuestos de aluminio agregados en la etapa b) hasta la etapa e), calculada como  $Al_2O_3$ , es de 3,0 a 7,0% en peso, preferiblemente 3,0 a 6,0% en peso.
- 25 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la cantidad de ácido fosfórico agregada, calculada como  $P_2O_5$ , es de 1,0 a 5,0% en peso, preferiblemente 1,5 a 3,5% en peso y, en especial, de 2,0 a 3,0% en peso.
- 30 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que para mejorar la resistencia a la luz en el laminado, el pigmento se trata con nitrato, de manera que el pigmento final contiene hasta 0,5% en peso de  $NO_3$ .