

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 892**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/36**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2012 PCT/US2012/020823**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12121801**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2012 E 12754405 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2683776**

54 Título: **Pigmentos de dióxido de titanio y método de producción**

30 Prioridad:

**09.03.2011 US 201113044297**

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

**27.12.2017**

73 Titular/es:

**TRONOX LLC (100.0%)  
3301 NW 150th  
Oklahoma City, OK 73134, US**

72 Inventor/es:

**GOPARAJU, VENKATA, RAMA RAO y  
ASHLEY, MICHAEL, L.**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 647 892 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**

Pigmentos de dióxido de titanio y método de producción

5 Los óxidos inorgánicos tales como el dióxido de titanio se utilizan como pigmentos asociados con pintura, papel, composiciones poliméricas y otros productos. Tales pigmentos se producen, generalmente, en forma de polvo con propiedades y características específicas (por ejemplo, tamaños de partícula, formas y estructuras reticulares específicas). Las partículas de pigmento se recubren habitualmente con uno o más materiales para modificar o aumentar las propiedades y las características del pigmento para unas aplicaciones en particular. Por ejemplo, las partículas de pigmento se recubren a menudo con compuestos que funcionan para mejorar las propiedades de opacidad, brillo, fotoestabilidad, durabilidad y dispersión de la luz, o bien el poder colorante (poder de ocultación) del pigmento.

10 Un óxido inorgánico que es muy popular para su uso como pigmento blanco es el dióxido de titanio. El dióxido de titanio puede ser producido mediante el proceso de sulfato o el proceso de cloruro.

15 En el proceso de sulfato para la producción de dióxido de titanio, se disuelve escoria mineral de titanio, habitualmente una ilmenita, en ácido sulfúrico para formar una mezcla de sulfatos, incluyendo sulfato de titanio. Se retira el hierro de la solución. El sulfato de titanio se hidroliza a continuación en solución para producir dióxido de titanio hidratado insoluble. El dióxido de titanio hidratado se calienta en un calcinador para evaporar el agua y descomponer el ácido sulfúrico en el sólido. El sólido se convierte a continuación en cristales simientes que pueden triturarse hasta el tamaño deseado.

20 En el proceso de cloruro para la producción de dióxido de titanio, se alimenta mineral seco de dióxido de titanio en un Clorador junto con coque y cloro para producir un haluro de titanio (tal como tetracloruro de titanio). Se calientan flujos de haluro de titanio gaseoso (tal como tetracloruro de titanio) y oxígeno, y se introducen a tasas de flujo elevadas en un conducto alargado de un reactor de oxidación en fase de vapor. En el conducto del reactor tiene lugar una reacción de oxidación a alta temperatura (aproximadamente 1090°C a 1540°C (2000°F a 2800°F)), por la cual se producen partículas de dióxido de titanio sólido particulado y productos de reacción gaseosos. El dióxido de titanio y los productos de reacción gaseosos se enfrían a continuación, y las partículas de dióxido de titanio se recuperan.

25 Un problema potencial asociado con pigmentos de óxido inorgánicos, tales como los pigmentos de dióxido de titanio, consiste en la tendencia de las partículas de pigmento a flocular o a aglomerarse en el medio base (es decir, la solución de pintura, papel, composición polimérica u otro material en el que el pigmento se incorpora). La floculación o aglomeración de las partículas de pigmento puede tener un impacto adverso en las propiedades deseables del pigmento, incluyendo la opacidad, brillo y eficacia de dispersión de la luz del pigmento.

30 Un problema relacionado que puede surgir de una alta concentración del pigmento en el medio base, es lo que se conoce como hacinamiento óptico. Por ejemplo, puede ocurrir hacinamiento óptico cuando una alta concentración del pigmento se incorpora a una composición polimérica. Cuando la concentración del pigmento en el medio base aumenta hasta un determinado nivel, la eficacia de la dispersión de la luz o el poder de coloración del pigmento pueden reducirse sustancialmente. La sección transversal de dispersión de la luz de una partícula de pigmento de un óxido inorgánico es significativamente mayor que la sección (área) transversal de la partícula de pigmento real. A altas concentraciones de pigmento, las partículas de pigmento están más cerca entre sí, lo que tiene como resultado un solapamiento de las respectivas secciones de dispersión de la luz de las partículas, y por tanto reduce la eficacia de la dispersión de la luz del pigmento dispersado. Además de la eficacia de la dispersión de luz del pigmento, el efecto de hacinamiento óptico puede también reducir la estabilidad de la luz, el brillo y la opacidad del pigmento.

35 El documento de patente US 3,928,057 divulga un pigmento de dióxido de titanio recubierto que incluye un recubrimiento poroso interno y un recubrimiento denso externo de sílice. El documento de patente US 4,075,031 divulga un pigmento de dióxido de titanio recubierto que consiste esencialmente en un núcleo de dióxido de titanio pigmentario, un recubrimiento interno de sílice y un recubrimiento externo poroso de sílice. Además, debe encontrarse presente alúmina dentro del recubrimiento interno o externo en una cantidad de, al menos, un 0,5% en peso en base al pigmento no recubierto. El documento de patente US 5,554,216 divulga un pigmento recubierto que consiste esencialmente en un núcleo de partículas de dióxido de titanio, un recubrimiento poroso de alúmina, y un recubrimiento denso de alúmina, donde el recubrimiento denso de alúmina se forma en medios acuosos en presencia de una cantidad efectiva de molibdato soluble. El documento de patente US 2007/295,244 divulga una partícula de pigmento que incluye un recubrimiento denso de sílice que recubre su superficie, y un recubrimiento de un compuesto orgánico formado sobre el recubrimiento de sílice.

40 Diversas técnicas se han utilizado en un intento de evitar que las partículas de pigmento de óxido inorgánico floculen y se aglomeren, y para disminuir el efecto de hacinamiento óptico. Por ejemplo, las partículas de pigmento se han recubierto con diversos compuestos inorgánicos que funcionan para modificar las cargas de superficie de las

partículas e imparten otras propiedades a las partículas. Además, se han utilizado espaciadores, sustancias de relleno y extensores para separar las partículas adyacentes entre sí. Por ejemplo, pueden formarse partículas espaciadoras sobre las superficies de las partículas del pigmento *in situ* en una suspensión acuosa que contiene las partículas del pigmento. Entre los ejemplos de espaciadores, sustancias de relleno y extensores que han sido utilizados se incluyen arcilla, carbonato de calcio, alúmina, sílice y otros compuestos de óxido de metal. También pueden utilizarse partículas de óxido de metal tales como zirconia y titanio, aunque dichos materiales pueden tener un coste prohibitivo para su uso a escala comercial.

Aunque tales técnicas han sido utilizadas con diversos grados de éxito, existe aún espacio para mejoras. Por ejemplo, las partículas espaciadoras pueden resultar difíciles de dispersar en un medio base, y en realidad reducen la concentración de partículas de dióxido de titanio que pueden utilizarse. Además, muchos pigmentos de calidad para pieles secas que han sido procesados para presentar propiedades mejoradas de dispersión de la luz, tienen bajas densidades aparentes y son esponjosos, lo que los vuelve difíciles de manejar, empaquetar y transportar. Por ejemplo, llenar una bolsa o cualquier otro envase hasta su capacidad máxima con un pigmento de dióxido de titanio tratado, puede resultar difícil de lograr de manera eficiente sin primero desairar el pigmento. En un proceso continuo de producción y envasado, el tiempo y la manipulación adicionales que se requiere para llenar el envase hasta su capacidad e impartir una cantidad predeterminada y consistente de pigmento a cada bolsa puede volver el proceso ineficaz.

Para superar el problema asociado con la baja densidad aparente del pigmento, se proporcionan algunos pigmentos de calidad para pieles secas en forma de suspensiones que presentan altas concentraciones de sólidos (65-75%). El uso de suspensiones, sin embargo, puede ser problemático en algunas aplicaciones.

La invención se define en las reivindicaciones.

En un aspecto, la invención proporciona un pigmento de dióxido de titanio recubierto que comprende: un pigmento basepigmento base de dióxido de titanio; un recubrimiento inorgánico poroso formado directamente sobre dicho pigmento basepigmento base, donde dicho recubrimiento inorgánico poroso consiste en sílice; y un recubrimiento denso inorgánico formado sobre dicho pigmento basepigmento base encima de dicho recubrimiento de sílice inorgánico poroso, donde dicho recubrimiento inorgánico denso de sílice consiste en alúmina.

En otro aspecto, la invención proporciona un método de producción de un pigmento de dióxido de titanio recubierto, que comprende:

- a) formar una suspensión acuosa que comprende un pigmento basepigmento base de dióxido de titanio;
- b) formar un recubrimiento inorgánico poroso directamente sobre dichas partículas de pigmento basepigmento base de dióxido de titanio *in situ*, en dicha suspensión acuosa, donde dicho recubrimiento inorgánico poroso consiste en sílice; y
- c) formar un recubrimiento inorgánico denso sobre dichas partículas de pigmento basepigmento base de dióxido de titanio encima de dicho recubrimiento de sílice inorgánico poroso *in situ*, en dicha suspensión acuosa, donde dicho recubrimiento inorgánico denso consiste en alúmina.

En aún otro aspecto, la invención proporciona una composición polimérica. La composición polimérica comprende un polímero base, y un pigmento de óxido inorgánico recubierto mezclado con el polímero base.

Las FIGS. 1-5 ilustran ejemplos del pigmento de óxido inorgánico recubierto con diversos recubrimientos porosos y densos formados sobre el mismo.

La invención incluye un pigmento de óxido inorgánico recubierto, un método de producción de un pigmento de óxido inorgánico recubierto, y una composición polimérica. De acuerdo con cada aspecto de la invención, las partículas de pigmento base inorgánicas se recubren con al menos un recubrimiento inorgánico poroso y al menos un recubrimiento inorgánico denso.

El pigmento base de óxido inorgánico de diversos aspectos de la invención, es un pigmento base de dióxido de titanio. El pigmento base de dióxido de titanio puede encontrarse en cualquier forma, incluyendo cualquiera de las dos formas polimórficas cristalinas del dióxido de titanio que se producen actualmente en el comercio, concretamente la forma de rutilo, que puede producirse principalmente mediante o bien el proceso de cloruro o bien de sulfato para producir dióxido de titanio, o la forma anatasa, que se produce principalmente mediante el proceso de sulfato para producir dióxido de titanio. Por ejemplo, el pigmento base de óxido inorgánico utilizado en relación con el pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención, puede ser un pigmento de dióxido de titanio producido por el proceso de cloruro para producir dióxido de titanio.

5 El pigmento base de óxido inorgánico de los diversos aspectos de la invención, puede incluir aditivos que se proporcionan a la estructura reticular cristalina. Por ejemplo, puede añadirse cloruro de aluminio a los reactivos en la etapa de oxidación del proceso de cloruro para producir el pigmento de dióxido de titanio, a fin de promover la reutilización del pigmento. El pigmento de óxido inorgánico recubierto y el pigmento base de óxido inorgánico de los diversos aspectos de la invención, se producen en forma de polvo. De este modo, tal como se utiliza en la presente patente y en las reivindicaciones adjuntas, un "pigmento" (por ejemplo), un "pigmento base de óxido inorgánico" o un "pigmento base de dióxido de titanio") incluye una pluralidad de partículas del pigmento.

10 A menos que se indique de otro modo, tal como se utiliza en la presente patente, "formado sobre", "depositado sobre" y "precipitado sobre" el pigmento base u otro material tal como una partícula o recubrimiento significará formado, depositado o precipitado (según sea el caso) directa o indirectamente sobre el pigmento base u otro material. Por ejemplo, a menos que se indique de otro modo, al menos un recubrimiento inorgánico poroso formado sobre el pigmento base de óxido inorgánico significa que el recubrimiento inorgánico poroso se forma directamente sobre el pigmento base de óxido inorgánico, o en uno o más recubrimientos que se forman directa o indirectamente sobre el pigmento base de óxido inorgánico. Tal como se utiliza en la presente patente y en las reivindicaciones anexas, "consiste esencialmente en" significa que el recubrimiento en cuestión no incluye cualquier otro compuesto o componente que afectaría de forma material las características novedosas y básicas del recubrimiento.

15 Tal como se entiende por parte de los expertos en el arte, las morfologías de un recubrimiento de óxido inorgánico poroso (por ejemplo, uno que consiste en sílice), y un recubrimiento denso de óxido inorgánico (por ejemplo, uno que consiste en alúmina), son significativamente diferentes. Por ejemplo, tal como se describe a continuación, las áreas de superficie de las partículas de pigmento base recubiertas con un recubrimiento poroso que consiste esencialmente en dicho material, son generalmente mayores que las áreas de superficie de las partículas de pigmento base recubiertas con un recubrimiento que consiste, esencialmente, en el mismo material. Un recubrimiento poroso de alúmina puede estar formado de hidróxido de aluminio hidratado. Un recubrimiento denso de alúmina está formado de alúmina hidratada. Un recubrimiento poroso de sílice está formado de sílice amorfo hidratado. Un recubrimiento denso de sílice puede también estar formado de sílice hidratado, amorfo. Tal como se describe a continuación, que se forme un recubrimiento denso sobre las partículas del pigmento base *in situ*, en una suspensión acuosa, depende, por ejemplo, del pH de la suspensión durante el proceso de precipitación.

20 El pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención comprende un pigmento base de óxido inorgánico, un recubrimiento de sílice inorgánico poroso formado sobre el pigmento base, y un recubrimiento denso inorgánico de alúmina formado sobre el recubrimiento inorgánico poroso de sílice. Siempre que incluya al menos estos recubrimientos inorgánicos, el pigmento de óxido inorgánico recubierto puede también incluir recubrimientos adicionales inorgánicos porosos y/o densos. La secuencia en la que los recubrimientos inorgánicos porosos y densos se forman sobre el pigmento base puede variar. Por ejemplo, un recubrimiento inorgánico poroso puede formarse primero sobre el pigmento base, y a continuación puede formarse un recubrimiento inorgánico denso sobre el pigmento base encima del recubrimiento inorgánico poroso. Como un ejemplo adicional, dos recubrimientos inorgánicos porosos y un recubrimiento inorgánico denso pueden formarse sobre el pigmento base, en ese orden. Cada recubrimiento o recubrimientos inorgánicos porosos, y cada recubrimiento o recubrimientos densos consisten esencialmente en un material seleccionado del grupo que consiste en alúmina y sílice.

25 Los recubrimientos porosos y densos se forman sobre el pigmento base *in situ* en una suspensión acuosa, a una temperatura en el rango de aproximadamente 40° C a aproximadamente 90° C. Los recubrimientos inorgánicos porosos y densos se forman preferiblemente sobre el pigmento base a una temperatura en el rango de aproximadamente 40° C a aproximadamente 80° C.

30 El pH el que se forma el recubrimiento inorgánico poroso sobre el pigmento base varía dependiendo de la naturaleza del recubrimiento inorgánico poroso. La cantidad en la que el recubrimiento inorgánico poroso se forma sobre el pigmento base también varía dependiendo de la naturaleza del recubrimiento.

35 El recubrimiento inorgánico poroso consiste esencialmente en sílice. Se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5. La cantidad en la que se forma el recubrimiento poroso de sílice sobre el pigmento base se encuentra, preferiblemente, en el rango de aproximadamente 5% a aproximadamente 14% en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 10% en peso, incluso de forma más preferida de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 7% en peso del pigmento base.

40 El recubrimiento inorgánico denso consiste esencialmente en alúmina. Se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 7, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 6. La cantidad en la que el recubrimiento denso de alúmina se forma sobre el pigmento base, se encuentra preferiblemente en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, más preferiblemente en el rango de aproximadamente un 3% a

aproximadamente un 9% en peso, incluso de mayor preferencia de aproximadamente un 3% a aproximadamente un 6% en peso, en base al peso del pigmento base.

5 En un ejemplo no reivindicado el pigmento de óxido inorgánico recubierto puede incluir: (a) un recubrimiento inorgánico poroso que consiste esencialmente en alúmina y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 8 a aproximadamente 11 y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base; (b) un recubrimiento denso inorgánico que consiste esencialmente en sílice y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 8 a aproximadamente 11, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base; y (c) un recubrimiento adicional inorgánico poroso que consiste esencialmente en sílice y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base. El recubrimiento poroso de sílice se forma directamente sobre el pigmento base, el recubrimiento denso de sílice se forma sobre el pigmento base sobre el recubrimiento poroso de sílice, y el recubrimiento poroso de alúmina se forma sobre el pigmento base encima del recubrimiento denso de sílice.

15 En una realización, por ejemplo, el pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención puede incluir: (a) un recubrimiento inorgánico poroso que consiste esencialmente en sílice y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base; (b) un recubrimiento denso inorgánico que consiste en alúmina y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 7 y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base; y (c) un recubrimiento inorgánico poroso adicional que consiste esencialmente en alúmina y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 8 a aproximadamente 11, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base. El recubrimiento poroso de alúmina se forma directamente sobre el pigmento base, el recubrimiento poroso de sílice se forma sobre el pigmento base sobre el recubrimiento poroso de alúmina, y el recubrimiento denso de alúmina se forma sobre el pigmento base sobre el recubrimiento poroso de sílice.

30 En aún otra realización, por ejemplo, el pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención puede incluir: (a) un recubrimiento inorgánico poroso que consiste esencialmente en sílice y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base; (b) un recubrimiento inorgánico denso que consiste esencialmente en alúmina y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 7 y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base; (c) un recubrimiento inorgánico poroso adicional que consiste esencialmente en alúmina y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 8 a aproximadamente 11, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al pigmento base; (d) un recubrimiento inorgánico denso adicional que consiste esencialmente en alúmina y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 7 y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base; y (e) un recubrimiento inorgánico denso adicional que consiste esencialmente en sílice y se forma sobre el pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 8 a aproximadamente 11, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base.

45 La cantidad total de los recubrimientos porosos y densos formados sobre el pigmento base del pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención es preferiblemente no mayor de aproximadamente un 26% en peso, en base al peso del pigmento base. Más preferiblemente, la cantidad total de los recubrimientos densos y porosos formados sobre el pigmento base del pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención se encuentra en el rango de aproximadamente un 15% en peso a aproximadamente un 18% en peso, en base al peso del pigmento base.

50 El pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención tiene una buena eficacia de dispersión de la luz y poder colorante (poder de cubrición), incluso cuando se utiliza a altas concentraciones, y además tiene una densidad aparente relativamente alta y buenas características de procesamiento. El pigmento de la invención puede ser suministrado a clientes tanto en una forma seca como en suspensión. El uso de al menos un recubrimiento inorgánico poroso junto con al menos un recubrimiento inorgánico denso ofrece como resultado un pigmento que presenta buenas propiedades ópticas y es también relativamente fácil de procesar. Por ejemplo, el recubrimiento o recubrimientos porosos aumentan las propiedades ópticas, incluyendo el poder de cubrición del pigmento base. El recubrimiento, o recubrimientos, aumenta la procesabilidad del pigmento recubierto y las propiedades del pigmento de control tales como la adsorción de aceite, el área de superficie y la densidad aparente que puede verse afectada negativamente por los altos niveles de recubrimientos porosos de óxido de metal sobre el pigmento base. Por ejemplo, el pigmento de la invención es un buen pigmento de calidad de nivel para pieles secas con buenas propiedades ópticas tales como el poder colorante y una procesabilidad mejorada. A modo de ejemplo adicional, debido a su eficacia de dispersión de la luz y su alto índice refractivo, el pigmento de la invención es muy adecuado

para su uso en altas concentraciones en polímeros, para utilizarse como blanqueantes, agentes de coloración u opacificantes en los mismos.

El método de la invención para producir un pigmento de óxido inorgánico recubierto comprende las siguientes etapas:

- 5 a) formar una suspensión acuosa que comprende un pigmento base de dióxido de titanio;
- b) formar un recubrimiento inorgánico poroso directamente sobre dichas partículas del pigmento base de dióxido de titanio *in situ*, en dicha suspensión acuosa, donde dicho recubrimiento inorgánico poroso consiste en sílice; y
- 10 c) formar un recubrimiento inorgánico denso sobre dichas partículas del pigmento base de dióxido de titanio sobre dicho recubrimiento de sílice inorgánico poroso *in situ* in dicha suspensión acuosa, donde dicho recubrimiento inorgánico denso consiste en alúmina.

La suspensión acuosa se forma de acuerdo con la etapa a) anterior, mezclando la cantidad deseada del pigmento base de óxido inorgánico con agua. Por ejemplo, puede utilizarse una cantidad de agua suficiente para lograr una densidad de la suspensión de aproximadamente 1,35 gramos por mililitro. Las suspensiones de dióxido de titanio rutilo que se utilizan en el método de la invención presentarán habitualmente concentraciones sólidas de dióxido de titanio de menos de aproximadamente un 45% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente un 35% en peso, en base al peso total de la suspensión.

15

Previamente a formar cualquier recubrimiento sobre el pigmento base, la suspensión acuosa se tritura preferiblemente para ocasionar que al menos aproximadamente un 50% de las partículas del pigmento base en la suspensión tenga un tamaño de partícula de menos de 0,7 micras. La suspensión acuosa se tritura preferiblemente para ocasionar que al menos aproximadamente un 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente un 70%, de las partículas del pigmento base en la suspensión tenga un tamaño de partícula de menos de 0,5 micras. Triturar la suspensión causa generalmente que el poder colorante del pigmento recubierto resultante sea inferior.

20

La suspensión acuosa puede ser triturada mediante diversos métodos, incluyendo molienda en molino de jaula, en molino de vidrio y en molino de chorro además de otras técnicas conocidas para los expertos en el arte. La suspensión acuosa se tritura preferiblemente molidura en molino de arena la suspensión.

25

Antes de formar un recubrimiento inorgánico en las partículas base de óxido inorgánico, la temperatura de la suspensión acuosa se calienta a una temperatura en el rango de aproximadamente 40° C a aproximadamente 90° C, preferiblemente en el rango de aproximadamente 40° C a aproximadamente 80° C. La temperatura de la suspensión acuosa es incrementada preferiblemente hasta el nivel deseado a medida que el pigmento base de óxido inorgánico se mezcla con agua para formar la suspensión, y a continuación se mantiene a un nivel constante a lo largo del proceso de recubrimiento.

30

El pH de la suspensión acuosa se ajusta preferiblemente de forma inicial a un nivel en el rango de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, preferiblemente de aproximadamente 1,5, y la suspensión se deja digerir durante un periodo de tiempo suficiente para crear sitios de anclaje en las superficies de las partículas del pigmento base para ayudar en la información de los sitios de anclaje en las mismas. Habitualmente, la suspensión se deja digerir en esta etapa durante aproximadamente 15 minutos. Sin la etapa de digestión, las superficies de las partículas del pigmento pueden no aceptar todo el óxido inorgánico que se precipita, lo que puede tener como resultado un poder de coloración inferior.

35

El pH de la suspensión acuosa puede ser reducido en el método de la invención según sea necesario, por ejemplo, con ácido sulfúrico. El pH de la suspensión acuosa puede ser incrementado en el método de la invención según sea necesario, por ejemplo, con hidróxido de sodio.

40

Diversos precursores del recubrimiento inorgánico se añaden a la suspensión acuosa para formar los recubrimientos inorgánicos porosos y densos en las partículas del pigmento base. La naturaleza de los precursores del recubrimiento inorgánico depende de la composición del recubrimiento a ser formado. Por ejemplo, si un recubrimiento poroso o denso de alúmina va a ser formado, los precursores del recubrimiento inorgánico utilizados pueden ser aluminato de sodio, hidróxido de aluminio y sulfato de aluminio. Se prefiere el aluminato de sodio. Si un recubrimiento poroso o denso de sílice va a formarse, los precursores utilizados pueden ser silicato de sodio, silicato de potasio y ácido silícico. Se prefiere el silicato de sodio.

45

Un recubrimiento inorgánico poroso se forma sobre las partículas del pigmento base ajustando el pH de la suspensión acuosa hasta un nivel suficiente para ocasionar que el recubrimiento inorgánico poroso precipite sobre las partículas del pigmento base, y añadiendo los precursores necesarios del recubrimiento inorgánico poroso a la

50

5 suspensión acuosa. Preferiblemente, el pH de la suspensión acuosa se ajusta hasta el nivel deseado, y la suspensión se deja digerir antes de añadir los precursores del recubrimiento inorgánico poroso a la misma. La suspensión acuosa se deja digerir durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se formen sitios de anclaje en las superficies de las partículas del pigmento base para recibir al menos un recubrimiento inorgánico poroso sobre los mismos. Habitualmente, la suspensión se deja digerir en esta etapa durante aproximadamente 15 minutos. Sin la etapa de digestión, las superficies de las partículas del pigmento pueden no aceptar todo el óxido inorgánico que se precipita, lo que puede dar como resultado una reducción del poder colorante.

10 El pH utilizado para ocasionar que el recubrimiento inorgánico poroso precipite sobre las partículas del pigmento base depende de la composición del recubrimiento a ser formado (alúmina o sílice). La cantidad de precursores utilizados para formar el recubrimiento inorgánico poroso depende también de la composición del recubrimiento a ser formado.

15 Un recubrimiento poroso que consiste esencialmente en sílice se forma sobre las partículas del pigmento base. El recubrimiento poroso de sílice se forma sobre las partículas del pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 e incluso de forma más preferida de aproximadamente 3 a aproximadamente 5. Una cantidad suficiente de precursores de sílice se añaden para ocasionar que se forme el recubrimiento poroso de sílice en las partículas del pigmento base, en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 14% en peso, preferiblemente de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 7% en peso, en base al peso del pigmento base.

20 Una vez que los precursores del recubrimiento inorgánico poroso se añaden a la suspensión acuosa, el recubrimiento inorgánico poroso precipita sobre las partículas del pigmento base. El pH de la suspensión acuosa se mantiene en el nivel deseado a lo largo del proceso de recubrimiento.

25 Un recubrimiento inorgánico denso se forma sobre las partículas del pigmento base ajustando el pH de la suspensión acuosa a un nivel suficiente para ocasionar que el recubrimiento inorgánico denso precipite sobre las partículas del pigmento base y añadiendo los precursores necesarios del recubrimiento inorgánico denso a la suspensión acuosa. Preferiblemente, el pH de la suspensión acuosa se ajusta al nivel deseado, y la suspensión se deja digerir antes de añadir los precursores del recubrimiento denso inorgánico a la misma. La suspensión acuosa se deja digerir durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que se formen sitios de anclaje en las superficies de las partículas del pigmento base para recibir al menos un recubrimiento inorgánico denso sobre los mismos. Habitualmente, la suspensión se deja digerir en esta etapa durante aproximadamente 15 minutos. Sin esta etapa, las superficies de las partículas del pigmento pueden no aceptar todo el óxido inorgánico que se precipita, lo que puede dar como resultado una reducción del poder colorante.

35 El pH utilizado para ocasionar que el recubrimiento inorgánico denso precipite sobre las partículas del pigmento base depende de la composición del recubrimiento a ser formado. La cantidad de precursores utilizados para formar el recubrimiento inorgánico denso también depende de la composición del recubrimiento a ser formado.

40 Un recubrimiento denso que consiste esencialmente en alúmina se forma sobre las partículas del pigmento base. El recubrimiento denso de alúmina se forma sobre las partículas del pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 7, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 6. Una cantidad suficiente de precursores de alúmina se añaden para ocasionar que se forme sobre las partículas del pigmento base en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, preferiblemente de aproximadamente un 3% a aproximadamente un 9% en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 3% a aproximadamente un 6% en peso, en base al peso del pigmento base.

45 Una vez que los precursores del recubrimiento inorgánico denso deseados se añaden a la suspensión acuosa, el recubrimiento inorgánico denso precipita sobre las partículas del pigmento base. El pH de la suspensión acuosa se mantiene al nivel deseado a lo largo del proceso de recubrimiento.

50 Una vez que se forman los recubrimientos inorgánicos porosos y densos deseados en las partículas del pigmento base, el pH de la suspensión se ajusta, según sea necesario, a un pH en el rango de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,0, y la suspensión se deja digerir durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que el pH de la solución se estabilice y ayude a que los recubrimientos se curen y estabilicen. La suspensión se deja digerir habitualmente en esta etapa durante aproximadamente 15 minutos.

55 La suspensión acuosa se filtra a continuación para retirar el pigmento recubierto de la misma, y el pigmento recubierto se lava para retirar las sales solubles del mismo. Por ejemplo, la suspensión puede filtrarse por filtración al vacío utilizando un embudo Büchner. El pigmento recubierto puede lavarse utilizando vacío para succionar agua desionizada a través de la torta de filtración del pigmento.

La torta de filtración resultante se seca a continuación y se microniza para producir un pigmento de óxido inorgánico recubierto de acuerdo con la invención.

Siempre que al menos un recubrimiento de sílice inorgánico poroso y al menos un recubrimiento de alúmina inorgánico denso se formen sobre las partículas del pigmento base, el número de recubrimientos de inorgánicos porosos o densos, además de las composiciones de los demás recubrimientos (alúmina o sílice) que se forman sobre las partículas del pigmento base, y la secuencia en la que los recubrimientos se forman sobre las partículas del pigmento base, de acuerdo con el método de la invención, puede variar.

El recubrimiento inorgánico poroso y el recubrimiento inorgánico denso consisten en preferiblemente no más de aproximadamente un 26% en peso, en base al peso del pigmento base. Más preferiblemente, el recubrimiento inorgánico poroso y el recubrimiento inorgánico denso se encuentran en el rango de aproximadamente un 15% en peso a aproximadamente un 18% en peso, en base al peso del pigmento base.

El pigmento de óxido inorgánico recubierto formado de acuerdo con el método de la invención, presenta una buena eficacia de dispersión de la luz y poder colorante (poder de cubrición), incluso cuando se utiliza a altas concentraciones, y además presenta una densidad aparente relativamente alta y buena características de procesamiento. El pigmento de óxido inorgánico formado de acuerdo con el método de la invención puede ser suministrado a los clientes tanto en formas secas como en suspensión. El uso de al menos un recubrimiento inorgánico poroso junto con al menos un recubrimiento inorgánico denso da como resultado un pigmento que presenta buenas propiedades ópticas y es además relativamente fácil de procesar. Por ejemplo, el recubrimiento o recubrimientos porosos aumentan las propiedades ópticas, incluyendo el poder de cubrición del pigmento base. El recubrimiento o recubrimientos densos aumentan la procesabilidad del pigmento recubierto y controlan las propiedades del pigmento, tales como la adsorción de aceite, área de superficie y densidad aparente que pueden verse afectados de forma negativa por niveles elevados de recubrimientos de óxido de metal poroso sobre el pigmento base. Por ejemplo, el pigmento de óxido inorgánico recubierto formado de acuerdo con el método de la invención constituye un pigmento de buena calidad para pieles secas, tanto con buenas propiedades ópticas, tales como poder colorante, como con una procesabilidad mejorada. A modo de ejemplo adicional, debido a su eficacia de dispersión de la luz y al elevado índice de refracción, el pigmento de óxido inorgánico recubierto formado de acuerdo con el método de la invención es muy adecuado para su uso en altas concentraciones en polímeros, para utilizarse como blanqueantes, agentes de coloración u opacificantes en los mismos. El pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención puede ser producido de acuerdo con el método de la invención.

Tal como se ha expuesto anteriormente, las áreas de superficie de las partículas de óxido inorgánico recubierto, recubiertas con un recubrimiento poroso de acuerdo con la invención son generalmente mayores que las áreas de superficie de las partículas del pigmento de óxido inorgánico recubierto, recubiertas con un recubrimiento denso formado del mismo material. Los valores del área de superficie específicos dependen de la cantidad del recubrimiento además de las composiciones del recubrimiento (ya sea poroso o denso). Generalmente, cuanto más material inorgánico (alúmina, sílice o una mezcla de los mismos) se utiliza, mayor es el área de superficie de las partículas del pigmento recubierto. Debido a la naturaleza microporosa de los recubrimientos de sílice, las partículas del pigmento base recubierto con sílice (ya sea un recubrimiento poroso de sílice o un recubrimiento denso de sílice), tendrán valores de área de superficie significativamente más elevados que los valores de área de superficie de las partículas de pigmento base recubierto con correspondientes cantidades de alúmina. Se exponen ejemplos en la siguiente tabla:

Tabla 1

Valores de área de superficie				
Pigmento base	Recubrimiento	Naturaleza	Cantidad (% en peso) <sup>1</sup>	Área de superficie BET (m <sup>2</sup> /g) <sup>2</sup>
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Ninguno	N/A	-	8
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Alúmina	Denso	3	11
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Alúmina	Denso	15	16
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Alúmina	Poroso	3	18
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Alúmina	Poroso	15	52

Tabla 1 (continuación)

Valores de área de superficie				
Pigmento base	Recubrimiento	Naturaleza	Cantidad (% en peso) <sup>1</sup>	Área de superficie BET (m <sup>2</sup> /g) <sup>2</sup>
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Sílice	Denso	3	11
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Sílice	Denso	15	50
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Sílice	Poroso	3	15
Dióxido de titanio <sup>3</sup>	Sílice	Poroso	15	91

<sup>1</sup>Porcentaje en peso del recubrimiento basado en el peso del pigmento base correspondiente.

<sup>2</sup>Metros cuadrados por gramo de las partículas de pigmento.

<sup>3</sup>Dióxido de titanio rutilo preparado por el proceso de cloruro.

El área de superficie BET fue determinada de acuerdo con el estándar ASTM D4567 - 03(2008).

5 En referencia ahora a las FIGS. 1-5, se ilustran diversos ejemplos del pigmento de óxido inorgánico recubierto y pigmentos de óxido inorgánico recubiertos. En todos los ejemplos, los recubrimientos inorgánicos porosos y densos ilustrados están formados de alúmina, sílice o una mezcla de los mismos.

10 La FIG. 1 ilustra una partícula 12 de pigmento base de óxido inorgánico que presenta un recubrimiento inorgánico poroso 14 depositado sobre la superficie exterior 16 de la partícula de pigmento base. Un recubrimiento inorgánico denso 18 se deposita sobre la partícula de pigmento base 12 sobre el recubrimiento inorgánico poroso 14. Un recubrimiento inorgánico poroso 20 se deposita sobre la partícula de pigmento base 12 sobre el recubrimiento inorgánico denso 18. Finalmente, un recubrimiento inorgánico denso 22 se deposita sobre la partícula de pigmento base 12 sobre el recubrimiento inorgánico poroso 20.

15 La FIG. 2 ilustra una partícula de pigmento base 24 de óxido inorgánico que presenta un recubrimiento inorgánico poroso 26 depositado sobre la superficie exterior 28 de la partícula de pigmento base. Un segundo recubrimiento inorgánico poroso 30 se deposita sobre la partícula de pigmento base 24 sobre el primer recubrimiento inorgánico poroso 26. Un recubrimiento denso 32 se deposita sobre la partícula de pigmento base 24 sobre el recubrimiento inorgánico poroso 30. Finalmente, un recubrimiento inorgánico denso 34 se deposita sobre la partícula de pigmento base 24 sobre el recubrimiento inorgánico denso 32.

20 La FIG. 3 ilustra una partícula de pigmento base 36 de óxido inorgánico que presenta un recubrimiento inorgánico poroso 38 depositado sobre la superficie exterior 40 de la partícula de pigmento base. Un recubrimiento inorgánico denso 42 se deposita sobre la partícula de pigmento base 36 sobre el recubrimiento inorgánico poroso 38. Un recubrimiento inorgánico poroso 44 se deposita sobre la partícula de pigmento base 36 sobre el recubrimiento inorgánico denso 42. Finalmente, un recubrimiento inorgánico poroso 46 se deposita sobre la partícula de pigmento base 36 sobre el recubrimiento inorgánico poroso 44.

25 La FIG. 4 ilustra una partícula de pigmento base 50 de óxido inorgánico no reivindicada que presenta un recubrimiento inorgánico denso 52 depositado sobre una superficie exterior 54 de la partícula de pigmento base. Un recubrimiento inorgánico poroso 56 se deposita sobre la partícula de pigmento base 50 sobre el recubrimiento inorgánico denso 52. Un recubrimiento inorgánico denso 58 se deposita sobre la partícula de pigmento base 50 sobre el recubrimiento inorgánico poroso 56. Finalmente, un recubrimiento inorgánico poroso 60 se deposita sobre la partícula de pigmento base 50 sobre el recubrimiento inorgánico denso 58.

30

35 La FIG. 5 ilustra una partícula de pigmento base 68 de óxido inorgánico no reivindicada que presenta un recubrimiento inorgánico denso 70 depositado sobre la superficie exterior 72 de la partícula de pigmento base. Un segundo recubrimiento inorgánico denso 74 se deposita sobre la partícula de pigmento base 68 sobre el primer recubrimiento inorgánico denso 70. Un recubrimiento inorgánico poroso 76 se deposita sobre la partícula de pigmento base 68 sobre el recubrimiento inorgánico denso 74. Finalmente, un segundo recubrimiento inorgánico poroso 78 se deposita sobre la partícula de pigmento base 68 sobre el primer recubrimiento inorgánico 76.

La composición polimérica de la invención comprende un polímero de base, y un pigmento de óxido inorgánico recubierto mezclado con el polímero base.

Por ejemplo, el polímero de base puede ser un polímero de látex. Pueden también incluirse componentes adicionales tales como extensores, dispersantes y modificadores de la reología en la composición polimérica que depende de la aplicación en particular.

5 El pigmento de óxido inorgánico recubierto es el pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención según se describe anteriormente, y puede formarse de acuerdo con el método de la invención, según se describe anteriormente.

10 El pigmento de óxido inorgánico recubierto se encuentra presente en la composición polimérica en una cantidad de al menos aproximadamente un 12% en peso en base al peso total de la composición polimérica. Más preferiblemente, el pigmento de óxido inorgánico recubierto se encuentra presente en la composición polimérica en una cantidad en el rango de aproximadamente un 12% a aproximadamente un 75% en peso, en base al peso total de la composición polimérica.

### Ejemplos

La presente invención está ejemplificada mediante los siguientes ejemplos, que se proporcionan a modo de ejemplo únicamente y no debe entenderse que limitan la presente invención en modo alguno.

15 En cada uno de los siguientes ejemplos, el pigmento base de dióxido de titanio utilizado fue un dióxido de titanio rutilo producido por Tronox LLC de acuerdo con el proceso de cloruro. El silicato de sodio utilizado como un precursor para formar recubrimientos de sílice porosos y densos sobre las partículas de pigmento base, fue silicato de sodio con una densidad de 1,25 g/cc y una relación de monóxido de sodio con respecto a dióxido de silicio de 0,31. El precursor de aluminato de sodio utilizado para formar recubrimientos de alúmina porosa y densos sobre las  
20 partículas de pigmento base, fue aluminato de sodio con una densidad de 1,31 g/cc y una relación de monóxido de sodio con respecto a óxido de aluminio de 0,97. A menos que se indique de otro modo, el pH de la suspensión acuosa se ajustó utilizando una solución 5 normal de hidróxido de sodio. A menos que se indique de otro modo, el pH de la solución acuosa se ajustó utilizando una solución de ácido sulfúrico del 95% en peso.

25 Los siguientes métodos de ensayo fueron utilizados para evaluar los pigmentos de dióxido de titanio recubiertos producidos de acuerdo con los ejemplos.

#### Resistencia específica

30 La resistencia específica (en ohm-cm) se midió utilizando un método de acuerdo con el estándar ASTM E-2448, excepto que en este caso la resistencia específica se midió sin filtrar la solución para retirar el pigmento de la misma. El pH se midió en la misma solución de acuerdo con el estándar ASTM E70-07M excepto que la sonda de pH utilizada fue una sonda rellena con un gel con un cuerpo de epoxy.

#### Poder colorante y tonalidad de color

35 El poder colorante y la tonalidad de color se midieron con una formulación de una emulsión de látex que se coloreó con negro de carbón e incluía un 60% en volumen, en base al volumen de la emulsión, del pigmento de dióxido de titanio que está siendo sometido a ensayo. Dicho volumen del pigmento de dióxido de titanio recubierto de la invención en la pintura se encontraba por encima de la concentración volumétrica crítica del pigmento para dicho sistema. Se prepararon una muestra y un pigmento estándar en formulaciones idénticas. Ambas pinturas se aplican como muestras de ensayo una al lado de la otra en una tarjeta Leneta. Los valores CIE-L\* y b\* de la pintura seca se midieron utilizando un espectrofotómetro de esfera integradora, y estos valores se utilizaron para calcular el poder colorante y la tonalidad de color.

40 El poder colorante se calculó utilizando la ecuación de Kubelka Munk donde:

$$\text{Poder colorante} = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Estándar}}}{\left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Muestra}}} \times \text{Valor asignado}$$

en donde:

K = Absorbancia del pigmento negro de carbón

S = Dispersión del pigmento de dióxido de titanio

La tonalidad del color se calculó de la siguiente forma:

$$\text{Tonalidad del color} = B^*_{\text{Muestra}} - b^*_{\text{Estándar}} + \text{Valor Asignado.}$$

5 Colorimetría de la tinta

Se midió la colorimetría de la tinta utilizando una muestra de ensayo (drawdown) sin tinter de la misma pintura utilizada en el ensayo de poder colorante descrito anteriormente. El CIE-L\* de la película seca se midió utilizando un espectrofotómetro de esfera integradora. Se aplicó una muestra de ensayo de tinta de 1,0 milímetros a la película de pintura y se dejó penetrar durante 2 minutos. La tinta se retiró a continuación mediante frotación enérgica con un disolvente a base de nafta y se leyó nuevamente el valor CIE-L\*.

El valor de Colorimetría de la tinta se calculó a continuación tal como sigue a continuación

$$\text{Colorimetría de la tinta} = L^*_{\text{antes-de-tinta}} - L^*_{\text{después-de-tinta}}$$

Absorción de aceite

15 La absorción de aceite del pigmento de dióxido de titanio recubierto de la invención que se está sometiendo a ensayo se midió utilizando un método de "rub-out" con espátula similar al estándar ASTM D281-95. La única desviación del método del estándar ASTM D281-95 fue el uso de 5 gramos de pigmento, tanto en el ensayo como en los cálculos, de manera que el resultado se describe aún como gramos de aceite requeridos para humedecer 100 gramos de pigmento.

Área de superficie BET

20 El área de superficie BET del pigmento de óxido inorgánico recubierto se midió de acuerdo con el estándar ASTM D4567-03(2008).

Ejemplo 1 no reivindicado

25 Se preparó un pigmento de óxido inorgánico recubierto que comprende un pigmento base de dióxido de titanio, un recubrimiento depositado sobre el pigmento base, un recubrimiento de sílice depositado sobre el pigmento base sobre el recubrimiento poroso de sílice, y un recubrimiento poroso de alúmina depositado sobre el pigmento base encima del recubrimiento denso de sílice.

30 Se preparó una suspensión acuosa que comprende el pigmento base de dióxido de titanio mezclando 800 g de pigmento base de dióxido de titanio con 2100 ml de agua. La suspensión acuosa se trituró a continuación suficientemente para causar que el 70% de las partículas de dióxido de titanio en la suspensión tengan un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. La suspensión se calentó a continuación a 70° C.

El pH de la suspensión se ajustó a 1,5 y la suspensión se dejó digerir durante 15 minutos para crear sitios de anclaje en las partículas del pigmento para ayudar en la formación de los recubrimientos inorgánicos sobre las mismas.

35 El pH se incrementó a continuación a 4,5 y se mantuvo en este nivel. Después de que se dejó digerir la suspensión acuosa durante 15 minutos, se añadieron 200 ml de silicato de sodio a la suspensión acuosa lo que causó que un recubrimiento de partículas de sílice porosas precipitara sobre las partículas de pigmento base.

Posteriormente, el pH de la suspensión acuosa se incrementó a 11. A la vez que se mantuvo el pH de la suspensión a un valor de 11, se añadieron 200 ml de silicato de sodio adicionales a la suspensión para formar un recubrimiento denso de sílice sobre las partículas de pigmento base de dióxido de titanio sobre el recubrimiento poroso de sílice sobre las mismas.

40 A continuación, mientras se continúa manteniendo el pH de la suspensión acuosa a un valor de 11, se añadieron 90 ml de aluminato de sodio a la suspensión acuosa para formar un recubrimiento de alúmina sobre el pigmento base de dióxido de titanio sobre el recubrimiento denso de sílice que se formó sobre el mismo. El silicato de sodio adicional y el aluminato de sodio se añadieron a la suspensión acuosa durante un periodo de 15 minutos.

Después de eso, el pH de la suspensión se ajustó a menos de 5 y la suspensión se dejó digerir durante un periodo adicional de 15 minutos para permitir que el pH de la suspensión se estabilice y ayudar a los recubrimientos a curarse y estabilizarse. La suspensión se filtró a continuación para retirar el pigmento recubierto de la misma, y el pigmento recubierto se lavó para retirar las sales solubles del mismo. La torta de filtración resultante se secó y se micronizó para producir un pigmento de óxido inorgánico recubierto.

Las propiedades del pigmento recubierto, según se determina de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, se exponen a continuación:

Tabla 2

Pigmento base de dióxido de titanio que incluye recubrimientos, de sílice porosos, de sílice densos y de alúmina porosos						
pH	Resistencia específica	Poder colorante	Tonalidad de color	Colorimetría de la tinta	Absorción de aceite	Área de superficie BET (m <sup>2</sup> /g)
9,0	9.990	119	-3,74	-8,3	46	36

Por tanto, el pigmento de óxido inorgánico recubierto formado de acuerdo con el método de este ejemplo presentó buenas propiedades ópticas (que incluyen poder colorante) y un buen valor de colorimetría de la tinta. Los resultados muestran que la precipitación de un recubrimiento denso sobre las partículas del pigmento ayuda a controlar el área de superficie de las partículas. El área de superficie inferior de las partículas es un reflejo de una mayor densidad aparente de las mismas.

Ejemplo 2

Se preparó un pigmento de óxido inorgánico recubierto que comprende un pigmento base de dióxido de titanio, un recubrimiento poroso de sílice depositado sobre el pigmento base, un recubrimiento denso de alúmina depositado sobre el pigmento base sobre el recubrimiento poroso de sílice, un recubrimiento denso de sílice depositado sobre el pigmento base sobre el recubrimiento denso de alúmina, y un recubrimiento poroso de alúmina depositado sobre el pigmento base sobre el recubrimiento denso de sílice, de acuerdo con el método de la invención.

Una suspensión acuosa que comprende un pigmento base de dióxido de titanio se preparó mezclando 800 g de pigmento base de dióxido de titanio con 2100 ml de agua. La suspensión acuosa se trituró a continuación suficientemente para ocasionar que un 70% de las partículas de dióxido de titanio en la suspensión tengan un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. La suspensión se calentó a continuación a 70° C.

El pH de la suspensión se ajustó a 1,5 y la suspensión se dejó digerir durante 15 minutos para crear sitios de anclaje en las partículas de pigmento para colaborar en la formación de recubrimientos inorgánicos sobre las mismas.

El pH se incrementó a continuación a 4,5 y se mantuvo en este nivel. Después de eso, se añadieron 12 mñ de aluminato de sodio y 210 ml de silicato de sodio, respectivamente, a la suspensión acuosa, lo que ocasionó que un recubrimiento de partículas de sílice poroso precipitara sobre las partículas de pigmento base.

Después de eso, el pH de la suspensión acuosa fue aumentado a un valor de 6 a 7. A la vez que se mantenía el pH de la suspensión a un valor de 6 a 7, se añadieron 75 ml de aluminato de sodio a la suspensión para formar un recubrimiento denso de alúmina en las partículas de pigmento base, sobre el recubrimiento poroso de sílice formado sobre el mismo.

A continuación, el pH de la suspensión acuosa se ajustó a 9-10. Mientras se mantenía el pH a un nivel de 9 a 10, se añadieron 200 ml de silicato de sodio a la suspensión para formar un recubrimiento denso de sílice en las partículas de pigmento base sobre el recubrimiento denso de alúmina formado sobre el mismo.

A continuación, mientras se continúa manteniendo el pH de la suspensión acuosa a un valor de 9 a 10, se añadieron 50 ml de aluminato de sodio a la suspensión acuosa para formar un recubrimiento poroso de alúmina sobre el pigmento base de dióxido de titanio sobre el recubrimiento denso de sílice que se formó sobre el mismo.

Después de eso, el pH de la suspensión se ajustó a menos de 5 y la suspensión se dejó digerir durante unos 15 minutos adicionales para permitir que el pH de la suspensión se estabilice y ayude a que los recubrimientos se curen y estabilicen. La suspensión se filtró a continuación para retirar el pigmento recubierto de la misma, y el pigmento recubierto se lavó para retirar las sales solubles del mismo. La torta de filtración resultante se secó y se micronizó para producir un pigmento de óxido inorgánico de acuerdo con la presente invención.

Las propiedades del pigmento recubierto, según se determina de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, se exponen a continuación:

Tabla 3

Pigmento base de dióxido de titanio que incluye recubrimientos, de sílice porosos, de sílice densos y de alúmina porosos						
pH	Resistencia específica	Poder colorante	Tonalidad de color	Colorimetría de la tinta	Absorción de aceite	Área de superficie BET (m <sup>2</sup> /g)
8,0	6.460	116	-4,1	-9,9	40	52

5 Por tanto, el pigmento de óxido inorgánico recubierto de la invención formado de acuerdo con el método de la invención presentó buenas propiedades ópticas (incluyendo poder colorante) y la tonalidad de color. Los resultados también muestran que un recubrimiento denso de sílice se forma también sobre las partículas de pigmento base a un pH de 9, y que la absorción permanece relativamente baja como resultado del recubrimiento. Los resultados muestran que la precipitación de un recubrimiento denso sobre las partículas del pigmento ayuda a controlar el área de superficie de las partículas. El área de superficie inferior de las partículas es un reflejo de una densidad aparente mayor de las mismas.

Ejemplo 3 no reivindicado

15 Se preparó un pigmento de óxido inorgánico recubierto que comprende un pigmento base de dióxido de titanio, un recubrimiento poroso de sílice depositado sobre el pigmento base, un recubrimiento denso de sílice depositado sobre el pigmento base sobre el recubrimiento poroso de sílice, y un recubrimiento poroso de alúmina depositado sobre el pigmento base sobre el recubrimiento denso de sílice.

20 Se preparó una suspensión acuosa que comprende el pigmento base de dióxido de titanio, mezclando 800 g de pigmento base de dióxido de titanio con 2100 ml de agua. La suspensión acuosa se trituró a continuación suficientemente para ocasionar que un 70% de las partículas de dióxido de titanio base en la suspensión tengan un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. La suspensión se calentó a continuación a 70 °C.

El pH de la suspensión se ajustó a 1,5 y la suspensión se dejó digerir durante 15 minutos para crear sitios de anclaje en las partículas de pigmento para colaborar en la formación de recubrimientos inorgánicos en las mismas.

25 El pH de la suspensión acuosa fue aumentado a continuación a 4,5 y se mantuvo a este nivel. Después de que la suspensión acuosa se dejara digerir durante 15 minutos, se añadieron 200 ml de silicato de sodio a la suspensión, lo que ocasionó que un recubrimiento de partículas de sílice porosas precipiten sobre las partículas del pigmento base.

Después de eso, se añadieron 45 ml de aluminato de sodio a la suspensión acuosa para incrementar el pH de la suspensión acuosa a 10. Mientras se mantiene el pH de la suspensión a un valor de 10, se añadieron 200 ml de silicato de sodio, a la suspensión acuosa lo que ocasionó que un recubrimiento de partículas de sílice precipiten sobre las partículas del pigmento base sobre las partículas de sílice porosas precipitadas sobre el mismo.

30 A continuación, mientras se mantiene el pH a un valor de 10, se añadieron 45 ml adicionales de aluminato de sodio a la suspensión acuosa para formar un recubrimiento de alúmina sobre el pigmento base de dióxido de titanio sobre el recubrimiento denso de sílice que se forma sobre el mismo. El silicato de sodio adicional y el aluminato de sodio adicional se añadieron a la suspensión acuosa durante un periodo de 10 minutos.

35 Después de eso, el pH de la suspensión se ajustó a menos de 5 y la suspensión se dejó digerir durante un periodo adicional de 15 minutos para permitir que el pH de la suspensión se estabilice. La suspensión se filtró a continuación para retirar el pigmento recubierto de la misma, y el pigmento recubierto se lavó para retirar las sales solubles del mismo. La torta de filtración resultante se secó y se micronizó para producir un pigmento de óxido inorgánico recubierto.

40 Las propiedades del pigmento recubierto, según se determina de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, se exponen a continuación:

Tabla 4

Pigmento base de dióxido de titanio que incluye recubrimientos, de sílice porosos, de sílice densos y de alúmina porosos						
pH	Resistencia específica	Poder colorante	Tonalidad de color	Colorimetría de la tinta	Absorción de aceite	Área de superficie BET (m <sup>2</sup> /g)
8,2	8.460	115	-3,89	-6,7	42	46

5 Por tanto, el pigmento de óxido inorgánico recubierto formado de acuerdo con el método de este ejemplo presentó buenas propiedades ópticas (incluyendo el poder colorante) y tonalidad de color, además de un buen valor de colorimetría de la tinta. Los resultados muestran que la precipitación de un recubrimiento denso sobre las partículas de pigmento ayuda a controlar el área de superficie de las partículas. El área de superficie menor de las partículas es un reflejo de una mayor densidad aparente de las mismas.

#### Ejemplo 4 no reivindicado

10 Se preparó un pigmento de óxido inorgánico recubierto que comprende un pigmento base de dióxido de titanio, un recubrimiento poroso de alúmina depositado sobre el pigmento base, un recubrimiento poroso de sílice depositado sobre el pigmento base encima del recubrimiento poroso de alúmina, y un recubrimiento denso de alúmina depositado sobre el pigmento base encima del recubrimiento poroso de sílice.

15 Una suspensión acuosa que comprende el pigmento base de dióxido de titanio se preparó mezclando 800 g del pigmento base de dióxido de titanio con 2100 ml de agua. La suspensión acuosa se trituró a continuación suficientemente para ocasionar que el 70% de las partículas de dióxido de titanio en la suspensión presenten un tamaño de partícula de menos de 0,5  $\mu$ m. La suspensión se calentó entonces a 70 °C.

20 A continuación, el pH de la suspensión se ajustó a un nivel de 9 a 10 y se dejó digerir durante 15 minutos para crear sitios de anclaje en las partículas de pigmento para ayudar en la formación de recubrimientos inorgánicos en los mismos. Mientras se mantiene el pH a un nivel de 9-10, se añadieron 90 ml de aluminato de sodio a la suspensión, y la suspensión resultante se digirió durante 15 minutos, lo que generó que se formara un recubrimiento poroso de alúmina en las partículas de pigmento base de dióxido de titanio.

25 El pH de la suspensión acuosa fue reducido a continuación a un nivel de 6 a 7. Mientras se mantiene el pH de la suspensión acuosa en este nivel, se añadieron 250 ml de silicato de sodio a la suspensión acuosa, lo que generó que un recubrimiento poroso de sílice se depositara sobre el pigmento base encima del recubrimiento poroso de alúmina que se formó sobre el mismo.

A continuación, el PH de la suspensión acuosa se ajustó a un nivel de 6, y se añadieron 90 ml de aluminato de sodio a la suspensión para formar un recubrimiento denso de alúmina sobre el pigmento base de dióxido de titanio encima del recubrimiento poroso de sílice que se formó sobre el mismo.

30 Después de eso, el pH de la suspensión se ajustó a menos de 5 y la suspensión se dejó digerir durante un periodo adicional de 15 minutos para dejar que el pH de la suspensión se estabilice. La suspensión se filtró a continuación para retirar el pigmento recubierto de la misma, y el pigmento recubierto se lavó para retirar sales solubles del mismo. La torta de filtración resultante se secó y se micronizó para producir un pigmento de óxido inorgánico recubierto.

35 Las propiedades del pigmento recubierto, según se determina de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, se exponen a continuación:

Tabla 5

Pigmento base de dióxido de titanio que incluye recubrimientos, de sílice porosos, de sílice densos y de alúmina porosos						
pH	Resistencia específica	Poder colorante	Tonalidad de color	Colorimetría de la tinta	Absorción de aceite	Área de superficie BET (m <sup>2</sup> /g)
6,7	4.000	114	-3,56	-8,7	38	30

5 Por tanto, el pigmento de óxido inorgánico recubierto formado de acuerdo con el método del ejemplo presentó buenas propiedades ópticas (incluyendo poder colorante) y un nuevo valor de colorimetría de la tinta. Los resultados muestran que la precipitación de un recubrimiento denso sobre las partículas de pigmento ayuda a controlar el área de superficie de las partículas. El área de superficie inferior de las partículas es un reflejo de una mayor densidad aparente de las mismas.

Ejemplo 5 no reivindicado

10 Se preparó un pigmento de óxido inorgánico recubierto que comprende un pigmento base de dióxido de titanio, un recubrimiento denso de alúmina depositado sobre el pigmento base, un recubrimiento poroso de sílice depositado sobre el pigmento base encima del recubrimiento denso de alúmina, un segundo recubrimiento denso de alúmina depositado sobre el pigmento base encima del recubrimiento poroso de sílice, un recubrimiento denso de sílice depositado sobre el pigmento base encima del recubrimiento denso de alúmina, y un recubrimiento poroso de alúmina depositado sobre el pigmento base encima del recubrimiento denso de sílice.

15 Una suspensión acuosa que comprende el pigmento base de dióxido de titanio se preparó mezclando 800 g de pigmento base de dióxido de titanio con 2100 ml de agua. La suspensión acuosa se trituró a continuación suficientemente para ocasionar que el 70% de las partículas de dióxido de titanio en la suspensión presenten un tamaño de partícula de menos de 0,5 micras. La suspensión se calentó a continuación a 50 °C.

20 El pH de la suspensión se ajustó entonces a 1,5 y la suspensión se dejó digerir durante 15 minutos para crear sitios de anclaje en las partículas de pigmento para colaborar en la formación de recubrimientos inorgánicos sobre los mismos.

Después de eso, el pH de la solución acuosa se ajustó a 5,0, y la suspensión se dejó digerir durante un periodo adicional de 15 minutos. Mientras se mantiene el pH a un nivel de 5-6, se añadieron 6 ml de aluminato de sodio a la suspensión acuosa y se formó un recubrimiento denso de alúmina en las partículas de pigmento base.

25 A continuación, el pH de la suspensión acuosa se ajustó a 5,5 y la suspensión se dejó digerir durante 15 minutos. Mientras se mantiene el pH de la suspensión a un nivel de 5,5, se añadieron 200 ml de la suspensión acuosa para formar un recubrimiento poroso de sílice sobre el mismo.

30 A continuación, el pH de la suspensión acuosa se ajustó a un nivel de 6 a 7 y la suspensión se dejó digerir durante 15 minutos. Mientras se mantiene el pH de la suspensión a un nivel de 6 a 7, se añadieron 45 ml de aluminato de sodio a la suspensión acuosa para formar un recubrimiento denso de alúmina sobre las partículas de pigmento base encima del recubrimiento poroso de sílice.

A continuación, el pH de la suspensión acuosa se ajustó a un valor de 9 a 10 y la suspensión se dejó digerir durante 15 minutos. Mientras se mantiene el pH de la suspensión a un nivel de 9 a 10, se añadieron 200 ml de silicato de sodio a la suspensión acuosa para formar un recubrimiento denso de sílice sobre las partículas de pigmento base encima del recubrimiento denso de alúmina.

35 Finalmente, mientras se mantiene el pH de la suspensión acuosa a un nivel de 9 a 10, se añadieron 39 ml de aluminato de sodio a la suspensión acuosa para formar un recubrimiento poroso de alúmina sobre las partículas del pigmento base encima del recubrimiento denso de sílice sobre el mismo.

40 Después de eso, el pH de la suspensión se ajustó a 5 y la suspensión se dejó digerir durante un periodo adicional de 15 minutos para dejar que el pH se estabilice y ayudar a que los recubrimientos se curen y estabilicen. La suspensión se filtró a continuación para retirar el pigmento recubierto de la misma, y el pigmento recubierto se lavó para retirar las sales solubles del mismo. La torta de filtración resultante se secó y micronizó para producir un pigmento de óxido inorgánico recubierto.

Las propiedades del pigmento recubierto, según se determina de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, se exponen a continuación:

45 Tabla 6

Pigmento base de dióxido de titanio que incluye recubrimientos, de sílice porosos, de sílice densos y de alúmina porosos						
pH	Resistencia	Poder	Tonalidad de	Colorimetría de	Absorción de	Área de superficie

## ES 2 647 892 T3

	específica	colorante	color	la tinta	aceite	BET (m <sup>2</sup> /g)
8,6	6.000	120	-4,0	-8,6	35	30

5 Por tanto, el pigmento de óxido inorgánico recubierto de acuerdo con el método de este ejemplo presentó buenas propiedades ópticas, incluyendo poder colorante y tonalidad de color. Los resultados muestran que la precipitación de un recubrimiento denso sobre las partículas del pigmento ayuda a controlar el área de superficie de las partículas. El área de superficie inferior de las partículas es un reflejo de una mayor densidad aparente de las mismas.

Por tanto, la presente invención se adapta bien a la realización de los objetos, y logra los propósitos y las ventajas mencionadas además de las que son inherentes a la misma.

**REIVINDICACIONES**

1. Un pigmento de dióxido de titanio recubierto, que comprende:
- un pigmento base de dióxido de titanio;
  - un recubrimiento inorgánico poroso formado directamente sobre dicho pigmento base, donde dicho recubrimiento inorgánico poroso consiste en sílice; y
  - un recubrimiento inorgánico denso formado sobre dicho pigmento base encima de dicho recubrimiento de sílice inorgánico poroso, donde dicho recubrimiento inorgánico denso consiste en alúmina.
2. El pigmento de dióxido de titanio recubierto según la reivindicación 1, en donde dichos recubrimientos inorgánicos poroso y denso, se forman sobre dicho pigmento base *in situ* en una suspensión acuosa a una temperatura en el rango de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 90 °C.
3. El pigmento de dióxido de titanio recubierto según la reivindicación 2, en donde dicho recubrimiento inorgánico poroso se forma sobre dicho pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 7, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso de dicho pigmento base.
4. El pigmento de dióxido de titanio recubierto según la reivindicación 2, en donde dicho recubrimiento inorgánico denso se forma sobre dicho pigmento base a un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 7, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso de dicho pigmento base.
5. Un método de producción de un pigmento de dióxido de titanio recubierto, que comprende:
- a) formar una suspensión acuosa que comprende un pigmento base de dióxido de titanio;
  - b) formar un recubierto inorgánico poroso directamente sobre dichas partículas de pigmento base de dióxido de titanio *in situ* en dicha suspensión acuosa, donde dicho recubrimiento inorgánico poroso consiste en sílice; y
  - c) formar un recubrimiento inorgánico denso sobre dichas partículas de pigmento base de dióxido de titanio encima de dicho recubrimiento de sílice inorgánico poroso *in situ* en dicha suspensión acuosa, donde dicho recubrimiento inorgánico denso consiste en alúmina.
6. El método según la reivindicación 5, en donde dichos recubrimientos inorgánicos porosos y densos se forman sobre dicho pigmento base *in situ* en una suspensión acuosa a una temperatura en el rango de desde aproximadamente 40 °C a aproximadamente 90 °C.
7. El método según la reivindicación 6, en donde dicho recubrimiento inorgánico poroso se forma sobre dicho pigmento base a un pH en el rango desde aproximadamente 3 a aproximadamente 7, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 14% en peso, en base al peso de dicho pigmento base.
8. El método según la reivindicación 6, en donde dicho recubrimiento inorgánico denso se forma sobre dicho pigmento a un pH en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 7, y en una cantidad en el rango de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 14% en peso, en base al peso del pigmento base.
9. Una composición polimérica que comprende:
- un polímero base, y
  - un pigmento de dióxido de titanio recubierto mezclado con dicho polímero base, donde dicho pigmento de dióxido de titanio es según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
10. La composición polimérica según la reivindicación 9, en donde dicho pigmento de óxido inorgánico recubierto se encuentra presente en dicha composición polimérica en una cantidad de al menos aproximadamente un 12% en peso en base al peso total de dicha composición polimérica.









