

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 544**

51 Int. Cl.:

C01G 23/053 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2011 PCT/EP2011/050281**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11089043**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2011 E 11700133 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2526059**

54 Título: **Pigmento blanco de anatasa con resistencia elevada a la luz y a la intemperie**

30 Prioridad:

20.01.2010 DE 102010001051

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

10.09.2018

73 Titular/es:

**VENATOR GERMANY GMBH (100.0%)
Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4
47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**GRIEBLER, WOLF-DIETER y
GESENHUES, ULRICH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 680 544 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pigmento blanco de anatasa con resistencia elevada a la luz y a la intemperie

- 5 La invención se refiere a un pigmento blanco de TiO_2 en su forma anatasa con resistencia elevada a la luz y a la intemperie. Esta resistencia a la luz y a la intemperie es comparable a la de los pigmentos blancos de rutilo aunque el pigmento de TiO_2 en su forma anatasa presenta ventajas respecto a la forma rutilo en cuanto a su tinte azul, menor dureza y menor abrasividad.
- 10 Los pigmentos blancos de TiO_2 se usan universalmente en todo el mundo para matizado, coloreado de blanco y degradado del color de fibras químicas, materiales plásticos, materiales compuestos tales como GRP (plástico reforzado con vidrio) y laminados de papel, así como pinturas y lacas. A este respecto, dependiendo del uso respectivo implicado, el TiO_2 es preferente en la modificación anatasa o rutilo.
- 15 Los pigmentos blancos de anatasa tienen una menor capacidad de dispersión de la luz pero un nivel ligeramente superior de tinte azul que los pigmentos blancos del rutilo, así como una menor estabilidad a la luz y resistencia a la intemperie, pero menor dureza y menor abrasividad. Además, los pigmentos de anatasa son catalíticamente más activos de modo que estos ya pueden causar desplazamientos del color hacia el amarillo, por ejemplo, en la producción de fibras de poliéster cargadas con TiO_2 .
- 20 En lo sucesivo en el presente documento solamente un "pigmento de TiO_2 " quiere decir en forma abreviada la expresión "pigmento blanco de TiO_2 ".
- 25 De los dos procesos de producción del TiO_2 establecidos, solamente se puede producir rutilo con el proceso del cloruro mientras que el proceso del sulfato se puede usar para producir anatasa y, a un mayor coste, también rutilo. Los pigmentos de rutilo con un nivel más elevado de tinte azul y menor abrasividad tal como, por ejemplo, tintas de impresión, sin embargo, se pueden producir hasta el momento cuando se usan ambos procesos solamente con un mayor nivel de coste económico, mientras que los pigmentos de anatasa con inactividad catalítica, como en el caso de los pigmentos de rutilo simples, solo se pueden producir mediante dopado de la sustancia base con Sb, además
- 30 con estabilidad a la luz como en el caso de los pigmentos de rutilo simples solamente mediante una modificación en superficie inorgánica especial usando sales de Mn.
- No obstante, un pigmento de anatasa con ese dopado de la sustancia base llega a ser demasiado gris en laminados de papel cuando se expone a la luz, mientras que el efecto de estabilización con Mn no resiste, por ejemplo, el
- 35 proceso de teñido ácido en el caso del nailon y es eliminado de revestimientos de pintura y laca así como piezas de plástico por la lluvia y es, por tanto, no resistente a la intemperie.
- Para aumentar la resistencia a la luz y a la intemperie, es estado de la técnica en relación con los pigmentos de rutilo el dopar la sustancia base con Al_2O_3 , es decir, disolver Al_2O_3 en la red del cristal de rutilo. En tal caso, se puede
- 40 disolver más en el proceso del cloruro debido a las temperaturas de producción más elevadas que en el proceso del sulfato. En ambos procesos, no obstante, debido al equilibrio de distribución con la superficie del cristal respecto a los submicrocristales, el componente de dopado está siempre enriquecido en la superficie. De este modo se puede mejorar la resistencia a la intemperie en un factor de entre 6 y 12 y superior.
- 45 Para mejorar adicionalmente la estabilidad a la luz y la resistencia a la intemperie, aunque también para mejorar la dispersabilidad y la estabilidad a la floculación del pigmento en el sistema de uso, una sustancia base se puede modificar en superficie, en ambos procesos de producción de pigmentos, con $\text{Al}(\text{OH})_3$, sílice, aluminosilicatos y similares, es decir, en general se puede revestir total o parcialmente con tal capa. En ese caso el componente se puede seleccionar de acuerdo con el campo previsto de uso del pigmento. De este modo, la resistencia a la
- 50 intemperie - con buena adaptación al respectivo sistema de uso - se puede mejorar de nuevo hasta el mismo orden de magnitud que mediante el dopado de la sustancia base.
- Aunque la modificación rutilo se puede dopar con muchos óxidos de metal y solo es necesario asegurar que el cristal de rutilo no se colorea de este modo, el cristal de anatasa ni siquiera puede ser dopado con Al_2O_3 . Hasta ahora,
- 55 solamente se ha descubierto la posible opción del dopado con Sb_2O_3 para pigmentos de anatasa. Cabe señalar a este respecto, sin embargo, que la resistencia a la intemperie solo mejora ligeramente en un factor de un orden de magnitud correspondiente al factor por el cual el rutilo sin dopar es más resistente a la intemperie que la anatasa sin dopar.
- 60 Los pigmentos de anatasa con un determinado grado de resistencia a la luz son conocidos en el estado de la técnica.
- El documento JP 2004196641 describe una solución sólida de óxido de Nb en TiO_2 con un 1,5-50 % en moles de Nb/(Ti + Nb), en la que se conserva la red cristalina de anatasa, incluso también con ampliación de la celda elemental y el espaciado de las bandas de energía, en relación con la anatasa pura, y en la que opcionalmente un óxido de un metal trivalente tal como Fe, Cr, Al, Ga, Sc, Co, Mn, Ni e In puede estar disuelto en la red cristalina. A

este respecto, de acuerdo con la información del documento JP 2004196641, esa estructura de anatasa es estable solo con un tamaño de cristalita inferior a 100 nm, preferentemente de entre 10 y 40 nm. Según el documento JP 2004196641, el producto de tales nanopartículas es más eficaz que el de la nanoanatasa pura en catálisis y fotocatalisis.

Adicionalmente, el documento JP 11349329 describe un pigmento blanco de TiO_2 , preferentemente en la modificación anatasa, que comprende un núcleo cristalino y una capa amorfa que tiene un espesor de 0,01-50 nm (reivindicado, de 3 nm demostrado experimentalmente) sobre el mismo de óxidos de Nb u óxidos mixtos de Nb-Ti. El núcleo puede estar dopado y uniformemente distribuido en todo el volumen con un 0,02-0,4 % de Al o un 0,05-1,0 % de Zn.

Asimismo, el documento DE 102007 027 361 divulga una anatasa dopada. De acuerdo con este en particular, la actividad catalítica del pigmento de anatasa se reduce mediante el dopado de la sustancia base con de un 0,05 a un 1 % en peso de iones antimonio, con respecto al TiO_2 , en la que hay más de un 60 % del Sb con un número de oxidación de +5. La resistencia a la luz del pigmento de anatasa se consigue en particular mediante un revestimiento en superficie inorgánico sobre la sustancia base que contiene entre un 0,05 y un 0,8 % de Mn, en el que el Mn está presente preferentemente en más de un 5 % con un número de oxidación de +2.

De acuerdo con el documento US 6 113 873 en el proceso del sulfato habitual la anatasa se puede dopar también con sales de Al y/o Zn solubles en agua en la operación de calcinación. Los pigmentos blancos de anatasa obtenidos se dice que tienen un brillo y una termoestabilidad en una película de PE y una resistencia a la luz en una laca resina de melamina acuosa mejorados. Además, una parte de las cantidades de Al y Zn añadidas se disolvió mediante una extracción aparte con HCl diluido y se concluyó a partir de ello que esta es la porción que está sobre la superficie del cristal de anatasa y el resto debe estar disuelto en el interior del cristal. Los ensayos de los inventores demostraron que, para una extracción completa de la porción de la superficie, se requiere, sin embargo, una extracción de cuatro a cinco veces (U. Gesenhues, *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 1171) y la anatasa, a diferencia del rutilo, no se podía dopar con Al tras el recocido con ácido m-titánico. Los productos descritos en el documento US 6 113 873, además, de acuerdo con los descubrimientos de los inventores, son no resistentes a la luz en todos los sistemas de uso y en ningún caso son resistentes a la intemperie.

De acuerdo con el documento JP 2005089213 el rutilo se mezcla con compuestos de Al, Ga o In y se somete a tratamiento térmico en primer lugar en atmósfera de NH_3 y después de aire. De este modo se dice que el rutilo se convierte en su mayor parte en anatasa. No obstante, la conversión completa no se produce nunca, ni siquiera con cantidades añadidas elevadas. La mezcla anatasa-rutilo producida ya se dice que exhibe actividad fotocatalítica bajo luz UV débil. El documento WO2007/141342 divulga pigmentos blancos de anatasa dopados con de un 0,05 a un 1 % en peso de antimonio en los que hay al menos un 60 % del Sb con un número de oxidación de +5, reduciendo de este modo la actividad catalítica del pigmento de anatasa. La resistencia a la luz de dicho pigmento se consigue mediante un revestimiento en superficie inorgánico sobre la sustancia base que contiene manganeso, aluminio, zirconio, silicio o titanio.

Así pues, resumiendo lo anterior, es conocido en el estado de la técnica que el dopado de la anatasa, si es que es posible, dependiendo del elemento respectivo implicado, puede reducir, aumentar y también no modificar la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

El objeto de la invención es superar las desventajas del estado de la técnica con respecto a las propiedades de los pigmentos blancos de anatasa dopada y proporcionar un dopado de la sustancia base más eficaz para la anatasa a fin de aumentar su resistencia a la luz y a la intemperie.

Se ha descubierto sorprendentemente por parte de los inventores que se puede proporcionar un pigmento de anatasa con tales propiedades mejoradas en cuanto que el pigmento blanco de anatasa está dopado de un modo compensatorio mediante la incorporación en el cristal de un catión trivalente seleccionado entre Al, Ga, In y Ce y un catión adicional seleccionado entre un catión pentavalente, seleccionado entre Sb y Nb, y un catión monovalente, seleccionado entre Li, Na y K, con la condición de que el catión monovalente se seleccione solamente en combinación con Ga o In como catión trivalente. A este respecto, el catión adicional está presente en una cantidad inferior a un 1,5 % en moles con respecto al Ti en la sustancia base.

En una realización, el pigmento blanco de anatasa está presente en el mismo en al menos un 98,5 % en la modificación anatasa y el resto en forma de rutilo y la relación molar del catión trivalente con respecto al segundo catión es de entre 0,3 y 6,0.

De acuerdo con la invención, la expresión "pigmento blanco" se usa para denotar tal pigmento que tiene un tamaño de cristalita de más de 100 nm. Para una capacidad óptima de dispersión de la luz sin un nivel elevado de tinte azul, los pigmentos blancos de TiO_2 de acuerdo con la invención tienen un tamaño de cristalita de entre 150 y 300 nm.

En este punto cabe señalar que, de acuerdo con la invención - como una distinción en relación con la producción de soluciones sólidas - el dopado se usa para significar la adición de tales cantidades pequeñas al TiO_2 de modo que las dimensiones de la celda elemental del cristal y el espaciado de las bandas de energía cambian en cualquier caso solamente de forma no relevante. Además, "dopado" significa la distribución uniforme de una proporción considerable del elemento dopante usado en la fabricación, en todo el cristal de TiO_2 . A este respecto, el tamaño de

crystalita del cristal de TiO_2 de acuerdo con la invención es de al menos 100 nm tal como se ha especificado anteriormente, lo que corresponde a un valor de BET de un máximo de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ y la distribución del dopado es térmicamente estable hasta al menos $350 \text{ }^\circ\text{C}$ de acuerdo con los requisitos relacionados con el procesamiento de pigmentos.

Un cristal más pequeño (nanocristal) aún se puede dopar con frecuencia con elementos que no se pueden incorporar en un cristal más grande. Así, en el caso del proceso hidrotérmico que se usa ocasionalmente para la producción de nanocristales, frecuentemente se generan distribuciones dentro del cristal que ya no son estables a las temperaturas más elevadas requeridas para la producción de cristales más grandes. Además, el elemento dopante se puede incorporar en el interior del nanocristal con una estructura de defectos diferente que en el del cristal más grande. La zona de la superficie que tiene un espesor de 2-10 nm, tiene generalmente una estructura de defectos diferente a la del interior del cristal y desempeña un papel mucho más importante en el caso de las nanopartículas debido a la gran proporción en volumen de la misma en un cristal. El mismo material que es formalmente dopado del mismo modo, por tanto, presenta frecuentemente diferentes propiedades y una estructura diferente en la forma de nanopartículas o en la forma de partículas más grandes y no es equivalente con respecto a su estructura cristalina.

Con el dopado de acuerdo con la invención, los inventores se basan en la consideración de que el dopado según el principio del dopado compensatorio se puede efectuar al mismo tiempo con óxidos de metales de menor valencia y de mayor valencia que el Ti. Para el dopado de acuerdo con la invención, se usan los materiales de partida en forma de sus sales, con las valencias especificadas.

Este dopado ha sido usado por los inventores, ya que el origen de la actividad fotocatalítica del TiO_2 es la absorción de luz con la producción de electrones y huecos positivos que pueden difundirse ambos fuera del interior de las partículas de TiO_2 a la superficie y pueden estar implicados en reacciones de oxidación-reducción con la matriz. Con el dopado compensatorio usado de acuerdo con la invención, se producen sitios de captura y sitios de recombinación en el interior de ambos tipos de portadores de carga de modo que ambas cargas se desplazan despacio o nada en absoluto hacia la superficie. Puesto que el ion del metal de menor valencia y de mayor valencia se puede incorporar también en una relación adyacente en sitios del Ti en la red, es decir, como sustituto, sin interrumpir la red aniónica y para una compensación local de las cargas catiónicas, la actividad fotocatalítica se puede reducir de forma particularmente eficaz.

Para el dopado compensatorio de la anatasa, que es propuesto por los inventores, la invención permite las combinaciones de $\text{Al}(+3) + \text{Sb}(+5)$, $\text{Al}(+3) + \text{Nb}(+5)$, $\text{Ga}(+3) + \text{Sb}(+5)$, $\text{Ga}(+3) + \text{Nb}(+5)$, $\text{In}(+3) + \text{Sb}(+5)$, $\text{In}(+3) + \text{Nb}(+5)$, $\text{Ce}(+3) + \text{Sb}(+5)$ y $\text{Ce}(+3) + \text{Nb}(+5)$. También puede estar presentes con el número de oxidación +1, el Ce y el Nb también pueden estar presentes con el número de oxidación +4 y el Sb con el número de oxidación +3, aunque estos números de oxidación deben ser suprimidos mediante la combinación con el respectivo segundo elemento de dopado apropiado.

Los inventores descubrieron adicionalmente que en casos particulares, si el catión trivalente es tan grande o más que el $\text{Ti}(+4)$ de acuerdo con la tabla de radios iónicos según Goldschmidt (por ejemplo en F A Cotton y G Wilkinson: *Anorganische Chemie*; Verlag Chemie, Weinheim 1970 - página 41) y el elemento no puede asumir un número de oxidación mayor, como es el caso del Ga y el In, el segundo catión pentavalente se puede sustituir por un ion monovalente tal como el Li(+). En este caso, el catión monovalente se puede incorporar en los sitios catiónicos intersticiales y restaurar de este modo la neutralidad eléctrica. La fotoestabilización del pigmento de TiO_2 se consigue entonces mediante la acción del catión trivalente como trampa débil para los huecos positivos.

De acuerdo con la invención, el pigmento de anatasa se puede producir, por tanto, mediante los cationes usados para el dopado que se añaden en forma de sus sales solubles en agua o sus hidróxidos, oxihidróxidos u óxidos sólidos, preferentemente con un tamaño de partícula medio inferior a $2 \text{ }\mu\text{m}$, a ácido m-titánico, en la producción que emplea el proceso del sulfato.

Tal como fue descubierto previamente por los inventores, el elemento dopante puede influir en principio en todas las reacciones durante la calcinación del pigmento blanco de TiO_2 . No obstante, a fin de no interferir con el crecimiento del cristal de TiO_2 en la primera fase de crecimiento, alternativamente es posible proceder de modo que se añada el elemento dopante en forma de un compuesto menos reactivo o térmicamente estable. Este puede ser también los óxidos del elemento dopante, aunque también en particular sales y compuestos minerales de los elementos dopantes. El procedimiento de operación que se puede aplicar puede ser comprobado fácilmente en la práctica en la medida en que el ácido m-titánico, que se obtiene usando el proceso del sulfato y que se blanquea y que se prepara mediante calcinación, primero sea recocido incompletamente, después sea dopado mediante impregnación y finalmente sea recocido para dar el pigmento de anatasa.

En particular, los pigmentos blancos de anatasa que son tan resistentes a la luz y tan resistentes a la intemperie como los pigmentos blancos de rutilo, pueden sustituir a los pigmentos de rutilo usados exclusivamente hasta el momento, con la ventaja de una menor abrasión, en tintas de impresión para papel, cartón, material plástico y metal, con exigencias particulares de resistencia a la luz y a la intemperie. De acuerdo con el estado de la técnica, los

5 pigmentos de anatasa comerciales tienen de aproximadamente 10 hasta un máximo de aproximadamente 20 mg de desgaste por abrasión, los pigmentos de rutilo de acuerdo con el proceso del sulfato tienen de aproximadamente 20 a 30 mg y los pigmentos de rutilo de acuerdo con el proceso del cloruro tienen de aproximadamente 30 a 40 mg de desgaste por abrasión, en los que el desgaste por abrasión se midió con el método de abrasión con barra de Cu (descrito por B Vielhaber-Kirsch y E W Lube, *Farbe + Lack* 1995, Número 8, página 679 y Kronos-Information 6.30).

De acuerdo con la invención, los pigmentos de anatasa tienen una abrasividad de un máximo de 20 mg, determinada de acuerdo con el método mencionado previamente.

10 Además, tales pigmentos blancos de anatasa de acuerdo con la invención se extienden también al uso de pigmentos de TiO_2 en lacas de curado mediante UV ya que la absorción de UV de la modificación anatasa del TiO_2 comienza solamente a 381 nm, en comparación con los 407 nm en el caso del rutilo.

15 Por razones económicas la cantidad añadida de algunos elementos dopantes usados de acuerdo con la invención tales como Ce, Nb y Ga se puede limitar en la producción comercial de los nuevos pigmentos blancos de anatasa y el alejamiento de este modo de las soluciones técnicas ya en el mercado.

20 Puede ser ventajoso si el pigmento de anatasa de acuerdo con la invención está además orgánicamente y/o inorgánicamente modificado en superficie. En ese caso, el pigmento de anatasa puede estar inorgánicamente modificado en superficie si ha sido sometido a un tratamiento con una solución de $Al_2(SO_4)_3$ y/o $NaAlO_2$, vidrio soluble y soluciones de sales fosfato. Igualmente, el pigmento de anatasa puede estar orgánicamente modificado en superficie, por ejemplo, si ha sido sometido a un tratamiento con trimetilpropano o aceites de silicona. La invención se describe en lo sucesivo en el presente documento mediante los siguientes ejemplos.

25 Ejemplo 1: Dopado con Ce (no es parte de la invención)

Se secó ácido m-titánico blanqueado, producido usando el proceso del sulfato y ya mezclado con las sales de recocido para la calcinación para dar pigmentos blancos de anatasa, y se impregnó después con diferentes cantidades de una solución acuosa de $Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O$ en un molino de impacto IKA. Las cantidades añadidas de Ce por Ti al ácido m-titánico (en % en moles) se muestran en la Tabla 1. Los volúmenes de líquido se seleccionaron siempre de tal modo que no se encontrara humedad perceptible sobre el polvo de ácido m-titánico. El polvo se secó de nuevo, después se recoció en un horno de mufla durante 90 minutos a diferentes temperaturas de modo que el resultado fueron productos recocidos ambos con un CBU de 17-18 (para el CBU véase más adelante) y también por encima y por debajo del mismo.

35 Ejemplo 2: Dopado con Nb (no es parte de la invención)

La operación fue como en el Ejemplo de producción 1 pero en vez de usar $Ce(NO_3)_3 \times 6 H_2O$ se usó una preparación disponible en el mercado de oxalato de Nb- NH_4 (polvo blanco, soluble en agua) con un contenido de Nb del 19,7 %. Las cantidades de dopado se especifican en la Tabla 1.

Ejemplo 3: Dopado con Ce y Nb conjuntamente

45 La operación fue como en los Ejemplos de producción 1 y 2, las dos operaciones de dopado se aplicaron sucesivamente para evitar que se encontrara humedad perceptible. Las cantidades de dopado se especifican en la Tabla 1.

Ejemplo 4: Dopados compensatorios adicionales de acuerdo con la invención

50 Al + Nb: la operación fue como en el Ejemplo de producción 3 pero en vez de usar una solución de nitrato de Ce III se usó una solución acuosa de $Al_2(SO_4)_3$.

Ce + Sb: una suspensión acuosa de ácido m-titánico blanqueado, producido usando el proceso del sulfato, y que contenía las mismas sales para la calcinación del pigmento blanco de anatasa como material de partida para las operaciones de recocido de los Ejemplos 1 a 3, se mezcló con diferentes cantidades de solución de nitrato de Ce III y pasta acuosa al 60 % de Sb_2O_3 de Aquaspersions Ltd, Halifax, West Yorkshire, Inglaterra, se secó y se recoció tal como se ha indicado previamente.

55 Al + Sb: la operación fue tal como se ha indicado anteriormente para Ce + Sb, aunque con una solución de $Al_2(SO_4)_3$ en lugar de solución de nitrato de Ce III. Las cantidades de dopado para los tres sistemas se especifican en la Tabla 3.

60 Ejemplo 5: Dopado con Ce + Nb de ácido m-titánico inicialmente calcinado

65 Se recoció ácido m-titánico blanqueado tal como en el Ejemplo de producción 1 durante 7 h a temperaturas que se elevaban a 825 °C, y después, como en el Ejemplo de producción 3, se impregnó conjuntamente con Ce y Nb y se recoció en el horno de mufla hasta los mismos valores de CBU. Las cantidades de dopado se especifican en la Tabla 4.

Ejemplo 6: Dopados con Ga (no es parte de la invención). Ga + Nb, Ga + (y) Li, In (no es parte de la invención), In + Nb

5 Se secó ácido m-tiánico blanqueado tal como en el Ejemplo de producción 1, y se impregnó sucesivamente con soluciones ácido-sal acuosas diluidas de GaOOH e In₂O₃, la solución acuosa de la preparación de oxalato de Nb-NH₄ del Ejemplo 2 o una solución acuosa de LiCl tal como en el Ejemplo de producción 1, respectivamente, y se secó (de nuevo) y por último se recoció en el horno de mufla. Las cantidades de dopado se especifican en la Tabla 5.

10 Ejemplos comparativos (estado de la técnica): Dopado con Sb₂O₃

Se llevaron a cabo investigaciones con los pigmentos disponibles en el mercado, tal como sigue:

- 15 - Hombitan LW-S (TiO₂ anatasa sin revestir y sin dopar)
- Hombitan LW-S-U (TiO₂ anatasa sin revestir con dopado de Sb, 0,28-0,30 % de Sb, calculado como Sb₂O₃ correspondiente a un 0,16 % en moles de Sb/Ti)
- Hombitan R 320 (pigmento de rutilo sin tratar y micronizado, dopado con un 0,20 % de Al₂O₃ correspondiente a un 0,31 % en moles de Al/Ti)
- 20 - Hombitan LO-CR-S-M (anatasa dopada con un 0,28-0,30 % de Sb, calculado como Sb₂O₃, así como especialmente modificada inorgánicamente en superficie).

Las cantidades de dopado y los resultados se especifican también en la Tabla 1.

25 Investigaciones de los productos de los Ejemplos y resultados:

Los productos de los Ejemplos de producción se sometieron a molienda en un molino de bolas durante 30 min y después se investigaron junto con los productos comparativos. Se llevaron a cabo las siguientes investigaciones:

- 30 • Difractometría de rayos X con relación a la proporción de anatasa y rutilo en los mismos (como es habitual en el caso de los fabricantes de pigmentos blancos de TiO₂ para el control de la producción y la extracción del producto acabado)
- Determinación de la proporción soluble en HCl de los elementos dopantes de acuerdo con la norma DIN 53770: Si se obtiene un valor elevado para un elemento dopante, esto indica que el compuesto añadido no ha reaccionado aún (una excepción en este caso: el Sb₂O₃ no es soluble en HCl) o está en la zona de la superficie del cristal de TiO₂ (Ejemplo: Ce en este caso a bajas temperaturas de recocido, Al como el único elemento dopante). Un valor bajo indica que el elemento dopante o bien se ha incorporado como se desea en el cristal de TiO₂ (Ejemplo: Ce en este caso a altas temperaturas de recocido, Nb en este caso a todas las temperaturas de recocido para pigmentos blancos de TiO₂ con un CBU adecuado) o bien el compuesto dopante se ha convertido mediante recocido en uno menos soluble (en general raramente con pequeñas cantidades de dopado).
- 40 • Determinación del área superficial específica BET: En el caso de los pigmentos blancos de TiO₂ el tamaño de la cristallita del TiO₂ se puede determinar directamente solo con un esfuerzo. No obstante se puede estimar con bastante exactitud a partir del área superficial específica (U Gesenhues, *J Nanoparticle Res* 1 (1999) 223) y, por tanto, permite la distinción de los productos de acuerdo con la invención de los nanomateriales.
- 45 • Determinación del CBU y la capacidad de dispersión relativa en pasta gris de acuerdo con las normas DIN 53165 e ISO 787-24. El CBU (subtono de negro de carbón) es el tinte azul (valor elevado > 13) o el tinte amarillo (valor bajo) que produce un pigmento blanco cuando es frotado con una pasta de negro de carbón para dar una pasta gris, cuyas mediciones y métodos de cálculo se describen en el documento US 2 488 439. El CBU caracteriza el tinte de color que producen los pigmentos blancos de TiO₂ en sistemas de uso en una mezcla con otros pigmentos.
- 50 • Determinación de los valores de la cromaticidad y de la actividad fotocatalítica: Mezcla en un mortero con un 0,35 % de trimetilolpropano de una solución acuosa, incorporación posterior de un 0,5 % en poliamida 6 (producto comercial Ultramid B2715), producción de placas moldeadas por inyección de 3 mm de espesor y breve desgaste a la intemperie en un dispositivo Weather-o-meter C165 de Atlas Electric Devices Co, EE.UU. Antes del breve desgaste a la intemperie y después cada 24 h, se registraron los valores de la cromaticidad L*, a* y b* de las placas de poliamida de acuerdo con la norma ISO 7724 así como el brillo a 20° y 60° de acuerdo con la norma ISO 2813. El valor b* caracteriza el tinte de color que producen los pigmentos blancos de TiO₂ en sistemas de uso en ausencia de otros pigmentos (valor negativo: tinte azul, valor positivo: tinte amarillo). El brillo mostraba la misma progresión con respecto al tiempo en todas las muestras: en primer lugar una meseta de diferente longitud al valor inicial de 92-95 %, después una caída en forma de s hasta unos cuantos % con curvas paralelas para todas las muestras. Tal como se explica en el caso de U Gesenhues, *Polym. Degrad. Stab.* 68 (2000), página 185, la vida útil promedio de la superficie brillante se puede determinar a partir de la disminución del brillo a 60° para las placas con los diferentes pigmentos. De acuerdo con el modelo Weibull de estadística de fallos acumulados, la vida útil promedio se corresponde con la duración del desgaste a la intemperie hasta que el brillo se ha reducido hasta 1/e = 37 % del valor inicial y el valor recíproco de la vida útil es proporcional a la actividad fotocatalítica del pigmento de TiO₂ en el polímero. La relación de las vidas útiles en

el caso de un pigmento dopado respecto a un pigmento sin dopar se corresponde con el factor por el cual el dopado prolonga la vida útil (resistencia a la luz o fotoestabilidad o resistencia a la intemperie).

Los resultados para los productos con estos métodos de investigación se presentan en las Tablas 1-5, en las que se ha de señalar lo siguiente al respecto:

El área superficial específica de todas las muestras de la Tabla 1 era de entre 6 y 17 m²/g, la de las muestras de la Tabla 2 era de entre 7 y 10 m²/g, en la Tabla 3 era de entre 9 y 12 m²/g, mientras que en la Tabla 5 era de entre 10 y 19 m²/g.

- Determinación del contenido total en los pigmentos de elementos dopantes e investigaciones adicionales
Adicionalmente, se determinó también el contenido total de elementos dopantes, entre otros, mediante tratamiento de descomposición con sulfato de amonio-ácido sulfúrico e ICP, así como la distribución del tamaño de partícula. Las cantidades añadidas de los elementos dopantes siempre se hallaron de nuevo en los análisis químicos.
- Determinación de los componentes cristalinos de los pigmentos
Se usó también la difracción de rayos X para evaluar la presencia de otros componentes cristalinos además del TiO₂, en particular los óxidos de los metales dopantes individualmente o compuestos de los mismos mezclados con TiO₂ o entre sí. En todos los ejemplos, sin embargo, no se observaron reflexiones, o se observaron solamente reflexiones muy débiles y amplias no identificables, además de las intensas reflexiones agudas del TiO₂.
- Determinación de la distribución y los números de oxidación de Ce y Nb en anatasa dopada en cada caso con 1 % en moles de Ce y Nb y recocida a 850 y 890 °C mediante TEM y XPS.
La distribución de Ce y Nb en las partículas se investigó con EDX-haz nanométrico y barrido lineal sobre Ce, Nb y Ti en un TEM. No se observaron partículas sin Ti, es decir, con Ce o Nb en cada caso solos o Ce y Nb juntos, y en el contexto de la exactitud de medición, la distribución de Ce y Nb era uniforme en todo el volumen de las partículas, sin enriquecimientos locales, ni siquiera en la superficie. Se usó la XPS para investigar las capas más externas de los cristales de 5-10 nm. Para el producto recocido a 850 °C la composición medida de la capa era de un 5,0 % en moles de Ce/Ti y un 2,3 % en moles de Nb/Ti, en el caso del producto recocido a 890 °C, esta era de un 1,2 % en moles de Ce/Ti y un 5,8 % en moles de Nb/Ti. Esto significa que los elementos dopantes se han enriquecido solo ligeramente en la zona de la superficie, dentro de los límites de la exactitud de medición y, por tanto, están distribuidos uniformemente en todo el volumen de las partículas. En el caso del Ce, la mitad está con un número de oxidación de +3, el resto de +4; en el caso del Nb, la mitad está con un número de oxidación de +5, el resto de +4; Esto significa que la mitad de las cantidades de dopado añadidas se incorpora de acuerdo con el dopado compensatorio en el TiO₂, por medio de lo cual se puede explicar la acción fotoestabilizante medida del dopado de acuerdo con la invención.
- Medición de la actividad catalítica de los pigmentos
De los siguientes pigmentos del Ejemplo de producción 3, se produjeron cantidades relativamente grandes con CBU > 14 y se ensayaron para determinar su actividad catalítica tal como sigue, tras una molienda en un molino de chorro de vapor:

1. Anatasa no dopada;

2. Anatasa dopada con:

- a. 0,25 % en moles de Ce + 0,50 % en moles de Nb,
- b. 0,5 % en moles de Ce + 0,5 % en moles de Nb,
- c. 0,5 % en moles de Ce + 1,0 % en moles de Nb, y
- d. 1,0 % en moles de Ce + 1,0 % en moles de Nb.

Para tal fin, se policondensó ácido tereftálico en una suspensión de etilenglicol en presencia de los catalizadores empleados habitualmente en el estado de la técnica, y el pigmento de TiO₂ que se iba a ensayar. Los valores de la cromaticidad L*, a* y b* se determinaron con respecto a los trozos de PET obtenidos. Cuanto mayor es el nivel de tinte amarillo, proporcionalmente más activo es el pigmento. Los cuatro pigmentos dopados dieron todos un menor tinte amarillo en los trozos de PET, en comparación con el pigmento sin dopar.

- Medición de las propiedades abrasivas de los pigmentos
De los mismos cinco pigmentos (1, 2a a 2d indicados previamente en el presente documento en el Ejemplo de producción 3) se determinó también la abrasividad con el método de abrasión con barra de Cu (descrito por B Vielhaber-Kirsch y E W Lube, *Farbe + Lack* 1995, Número 8, página 679 y Kronos-Information 6.30) y se comparó con la de Hombitan LW-S y de Hombitan R320. Se halló un valor de 16 mg para Hombitan LW-S y de 27 mg para Hombitan R320 mientras que los valores para los cinco pigmentos (1, 2a a 2d) de acuerdo con el Ejemplo de producción 3 eran de entre 8 y 14 mg.

Tal como establecieron los inventores basándose en los resultados, los productos de acuerdo con la invención contienen cristales de TiO₂ con tamaño de pigmento blanco y no nanopartículas. Además, el Ce solo en primer lugar se incorpora al cristal a temperaturas de recocido elevadas en las que el tinte azul de la anatasa ya comienza a

reducirse debido a su tamaño de partícula principalmente y, en este caso, mejora la resistencia a la intemperie, aunque solo aumenta ligeramente el tinte amarillo. En comparación, el Nb solo ya se ha incorporado completamente a temperaturas menores y mejora ligeramente la resistencia a la intemperie sin aumentar el tinte amarillo.

5 Con el dopado conjunto con Ce y Nb, el Ce ya se ha incorporado solo a temperaturas menores, particularmente con un exceso de Nb. Cabe señalar, sin embargo, que con el dopado conjunto el brillo disminuye y el tinte amarillo aumenta, lo que aumenta en el caso de un dopado equimolar. No obstante, este no llega a alcanzar el nivel del rutilo. En cualquier caso, con el dopado conjunto, la resistencia a la intemperie aumenta por encima de los valores que se podrían alcanzar con los elementos solos o con mezclas de los mismos sin una acción sinérgica con la
10 misma cantidad de dopado total. Sin una acción sinérgica, el factor de resistencia a la luz, en el caso del dopado conjunto, correspondería al producto de los factores de los dopados individuales.

Por tanto, los inventores han descubierto que, mediante dopado equimolar, es decir auténticamente compensatorio, con Ce y Nb, se puede producir una sustancia base de pigmento blanco de anatasa en una forma que es más
15 resistente a la luz y más resistente a la intemperie que una sustancia base de pigmento de rutilo sin dopar, y tan resistente como una sustancia base de pigmento de rutilo dopado ligeramente con Al. Esta mejora se consigue ya con cantidades de dopado económicamente bajas.

El pigmento de anatasa dopado de acuerdo con la invención tiene la ventaja de una menor abrasión. Su resistencia a la luz y su resistencia a la intemperie se pueden potenciar adicionalmente mediante una modificación en superficie inorgánica de acuerdo con estado de la técnica. Si se adopta una modificación en superficie estable a los ácidos la mejora conseguida no es ciertamente por el factor logrado con el de la modificación inorgánica específica, entre
20 otras con sales de Mn, sino para el Hombitan LO-CR-S-M (véase previamente), no obstante, la mayor estabilidad de la sustancia base del pigmento blanco significa que el resultado es un producto que es al menos igual de resistente a la luz resistente y resistente a la intemperie que el LO-CR-S-M, con la ventaja de que la resistencia es estable a los ácidos.

Si el ácido m-titánico se dopa solamente después la calcinación inicial, con el dopado conjunto con Ce y Nb, el resultado son pigmentos de anatasa con resistencias a la luz y a la intemperie que no son tan elevadas con relación al ácido m-titánico dopado previamente pero que aún son mejores respecto al estado de la técnica.
30

Como alternativa, el dopado conjunto con Al y Nb lleva ciertamente a un pigmento de anatasa con Al inmovilizado pero sin cambios en el brillo y el tinte amarillo y con una mejora mínima de la resistencia a la intemperie. El dopado conjunto con Ce y Sb reduce el brillo y aumenta el tinte amarillo hasta un grado moderadamente grande. Este mejora adicionalmente la resistencia a la luz y a la intemperie pero solo un poco más que con el Sb solo o de forma no sinérgica con el Ce.
35

El dopado conjunto con Al y Sb reduce ligeramente el brillo, no modifica el tinte amarillo y no aumenta la resistencia a la luz y a la intemperie tanto como el Sb solo. El dopado con Al y Sb y los 2 dopados anteriores con Ce y Sb y con Al y Nb, respectivamente, no obstante, tienen la ventaja de que con ellos es más fácil controlar el desarrollo de las propiedades del pigmento en la calcinación de la sustancia base del pigmento.
40

El dopado con Ga solo mejora la resistencia a la luz y a la intemperie un poco más que con Sb. El efecto resulta ser incluso mayor con el dopado conjunto con Nb, pero se ha de señalar que en este caso el brillo disminuye y el tinte amarillo aumenta ligeramente. Ciertamente es que con el dopado conjunto con Li se puede unir más Ga en el TiO₂ que sin el mismo, pero esto da como resultado un aumento no totalmente tan grande de la resistencia a la luz y a la intemperie que sin el mismo, mientras que adicionalmente el Li promueve la conversión del TiO₂ en rutilo. En general, el dopado con Ga y posiblemente Nb o Li como sustituto del Sb es apropiado.
45

El dopado con In solo o junto con Nb puede mejorar ciertamente la resistencia a la luz y a la intemperie tanto como el Sb, pero con un ligero deterioro del brillo y el tinte azul en PA 6.
50

Así pues, un pigmento de anatasa de acuerdo con la invención tiene un CBU de al menos 13. El valor b* en la poliamida 6 está preferentemente entre -2,5 y +3,5.
55

Debido a las propiedades mejoradas de la resistencia a la luz y a la intemperie, el pigmento de anatasa de acuerdo con la invención se puede usar como aditivo en polímeros y plásticos, que incluyen fibras sintéticas, películas, papeles metalizados, piezas conformadas y materiales compuestos que contienen polímeros así como pinturas y lacas, incluyendo lacas de curado mediante UV. Esto incluye su uso en poli(cloruro de vinilo), poliolefinas, poliestireno, poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poliéster, polilactida, poliamidas, acetato de celulosa, viscosa, resinas epoxi y de melamina, y tintas de impresión para papel, cartón, plástico y metal.
60

ES 2 680 544 T3

Tabla 1 Producción y propiedades de los productos de los Ejemplos 1-3 Dopados de ácido m-titánico con Ce y Nb

| Dopado | Temp. recocido [°C] | % rutilo (resto anatasa) | porciones solubles en HCl [ppm] | CBU | En PA 6 | | | |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------|---------------|----------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| | | | | | L* [%] | b* | Brillo a 60°: vida útil [h] | Factor de resistencia a la luz del pigmento, normalizado (a) |
| Hombitan LW-S | | | | 15,8; 16,6 | 91,5; 90,7 | - 0,7; -1,3 | 66; 58 | |
| Hombitan LW-S-U | | | | 16,4 | 91,0 | -1,1 | 125 | relativo a LW-S: 1,89 |
| Hombitan R320 | | | | 10,4; 11,2 | 90,7; 91,0 | +3,3; +2,8 | 245; 214 | relativo a LW-S: 3,71 ; 3,69 |
| Anatasa: | 890 | 0 | | 18,6 | 91,3 | -1,1 | 68 | = 1,00 |
| sin dopar | 940 | 0,2 | | 11,8 | 90,0 | -0,5 | 116 | |
| Anatasa: | 900 | 0 | | 18,1 | 90,9 | -1,3 | 54 | = 1,00 |
| sin dopar | 910 | 0 | | 15,9 | 91,5 | -0,9 | 62 | |
| + 0,25 % en moles de Ce | 860 | 0 | Ce: 320 | 17,6 | 89,1 | +1,2 | 88 | 1,37 |
| | 890 | 0 | Ce: 40 | 15,8 | 90,4 | +0,9 | 71 | |
| + 0,50 % en moles de Ce | 860 | 0 | Ce: 550 | 17,6 | 89,1 | +1,6 | 86 | 1,45 |
| | 890 | 0 | Ce: 50 | 12,8 | 90,3 | +1,4 | 82 | |
| + 0,75 % en moles de Nb | 910 | 0 | Nb: < 5 | 18,2 | 89,9 | -2,0 | 79 | 1,47 |
| | 950 | 0 | Nb: < 5 | 16,3 | 90,6 | -1,5 | 92 | |
| + 1,50 % en moles de Nb | 910 | 0 | Nb: < 5 | 17,5 | 89,7 | -2,4 | 101 | 1,93 |
| | 940 | 0,3 | Nb: < 5 | 12,8 | 90,2 | -1,1 | 123 | |
| + 0,50 % en moles de Ce | 850 | 0 | Ce: 390; Nb: < 50 | 15,9 | 87,2 | +0,8 | 232 | 3,41 |
| + 0,50 % en moles de Nb | 890 | 0,2 | Ce: 40; Nb: < 50 | 12,0 | 88,0 | +0,9 | 201 | |
| + 1,0 % en moles de Ce | 850 | 0 | Ce: 940; Nb: < 50 | 17,4 | 83,4 | +0,8 | 269 | 3,96 |
| + 1,0 % en moles de Nb | 890 | 0,5 | Ce: 70; Nb: < 50 | 11,2 | 86,7 | +1,0 | 246 | |
| + 0,25 % en moles de Ce | 870 | 0 | Ce: 150; Nb: < 5 | 17,1 | 87,9 | +0,4 | 123 | 2,24 |
| + 0,50 % en moles de Nb | 890 | 0 | Ce: 60; Nb: < 5 | 16,1 | 88,9 | +0,7 | 136 | |
| + 0,5 % en moles de Ce | 850 | 0 | Ce: 330; Nb: < 5 | 16,8 | 86,8 | +0,6 | 136 | 2,34 |
| + 1,0 % en moles de Nb | 890 | 0 | Ce: 20; Nb: < 5 | 14,3 | 88,4 | +0,9 | 136 | |

a) R320 / LW-S = 3,71 establecido

ES 2 680 544 T3

Tabla 2 Producción y propiedades de los productos del Ejemplo 4 Dopado de ácido m-titánico con Al y Nb

| Dopado | Temp. recocido [°C] | % rutilo (resto anatasa) | porciones solubles en HCl [ppm] | CBU | En PA 6 | | | |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|------|---------|------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| | | | | | L* [%] | b* | brillo a 60°: vida útil [h] | Factor de resistencia a la luz del pigmento |
| Hombitan LW-S | | | | | 91,1 | -1,2 | 47 | |
| Hombitan R320 | | | | | 90,6 | +3,9 | 200 | Relativo a Hombitan LW-S: 4,26 |
| Anatasa: sin dopar | 930 | 0 | | 18,0 | 91,5 | -1,1 | 47 | = 1,00 |
| | 950 | 0 | | 14,3 | 91,4 | -0,8 | 63 | |
| + 0,08 % en moles de Al | 930 | 0 | Al: 14; Nb: < 5 | 18,1 | 91,1 | -1,6 | 60 | 1,15 |
| | 950 | 0,34 | Al: 11; Nb: < 5 | 17,1 | 91,5 | -1,3 | 66 | |
| + 0,08 % en moles de Nb | | | | | | | | |
| + 0,08 % en moles de Al | 950 | 0 | Al: 15; Nb: < 5 | 17,5 | 91,1 | -1,5 | 70 | 1,28 |
| | 970 | 0 | Al: 17; Nb: < 5 | 16,3 | 91,2 | -1,2 | 71 | |
| + 0,16 % en moles de Nb | | | | | | | | |
| + 0,16 % en moles de Al | 950 | 0 | Al: 51; Nb: < 5 | 16,7 | 91,2 | -1,1 | 66 | 1,27 |
| | 970 | 0,1 | Al: 55; Nb: < 5 | 15,1 | 91,3 | -0,9 | 74 | |
| + 0,16 % en moles de Nb | | | | | | | | |
| + 0,16 % en moles de Al | 950 | 0 | Al: 23; Nb: < 5 | 17,5 | 91,1 | -1,5 | 70 | 1,28 |
| | 970 | 0 | Al: 20; Nb: < 5 | 16,9 | 91,2 | -1,2 | 71 | |
| + 0,32 % en moles de Nb | | | | | | | | |

Tabla 3 Producción y propiedades de los productos del Ejemplo 4 Dopado de ácido m-titánico con Ce y Sb así como con Al y Sb

| | Temp. recocido [°C] | % rutilo (resto anatasa) | porciones solubles en HCl [ppm] | CBU | En PA 6 | | | |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|------|---------|------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| | | | | | L* [%] | b* | brillo a 60°: vida útil [h] | Factor de resistencia a la luz del pigmento |
| Hombitan LW-S | | | | | 91,1 | -1,2 | 47 | |
| Hombitan R320 | | | | | 90,6 | +3,9 | 200 | relativo a LW-S: 4,26 |
| Anatasa: sin dopar | 900 | 0 | | 18,2 | 91,6 | -1,2 | 52 | = 1,00 |
| | 930 | 0 | | 15,9 | 91,7 | -0,8 | 61 | |
| + 0,15 % en moles de Ce | 900 | 0 | Ce: 40; Sb: < 5 | 17,5 | 90,1 | +0,3 | 97 | 1,82 |
| | 930 | 0,41 | Ce: 90; Sb: < 5 | 15,9 | 90,8 | -0,1 | 107 | |
| + 0,15 % en moles de Sb | | | | | | | | |

ES 2 680 544 T3

| | | | | | | | | |
|--------------------------|-----|------|-----------------|------|------|------|-----|------|
| + 0,15 % en moles de Ce | 900 | 0 | Ce: 20; Sb: < 5 | 17,8 | 89,8 | +0,1 | 107 | 2,00 |
| | 930 | 0 | Ce: 30; Sb: < 5 | 16,3 | 90,4 | +0,3 | 117 | |
| + 0,30 % en moles de Sb | | | | | | | | |
| + 0,30 % en moles de C | 900 | 0 | Ce: 20; Sb: < 5 | 16,8 | 89,7 | +1,1 | 124 | 2,18 |
| | 930 | 0 | Ce: 60; Sb: < 5 | 15,6 | 90,2 | +0,8 | 121 | |
| + 0,30 % en moles de Sb | | | | | | | | |
| + 0,30 % en moles de Ce | 900 | 0 | Ce: 60; Sb: < 5 | 18,0 | 89,5 | +1,5 | 128 | 2,25 |
| | 930 | 0 | Ce: 30; Sb: < 5 | 16,5 | 89,5 | +1,5 | 124 | |
| + 0,60 % en moles de Sb | | | | | | | | |
| + 0,075 % en moles de Al | 900 | 0 | Al: 16; Sb: < 5 | 17,6 | 90,6 | -1,2 | 71 | 1,39 |
| | 930 | 0 | Al: 11; Sb: < 5 | 16,1 | 91,1 | -1,1 | 84 | |
| + 0,075 % en moles de Sb | | | | | | | | |
| + 0,075 % en moles de Al | 900 | 0 | Al: 14; Sb: < 5 | 17,6 | 90,6 | -1,4 | 75 | 1,38 |
| | 930 | 0,34 | Al: 12; Sb: < 5 | 15,1 | 90,8 | -0,9 | 79 | |
| + 0,15 % en moles de Al | 900 | 0 | Al: 30; Sb: < 5 | 17,0 | 90,8 | -1,2 | 75 | 1,41 |
| | 930 | 0,30 | Al: 25; Sb: < 5 | 15,9 | 91,1 | -1,1 | 83 | |
| + 0,15 % en moles de Sb | | | | | | | | |
| + 0,15 % en moles de Al | 900 | 0 | Al: 20; Sb: < 5 | 17,6 | 90,1 | -1,0 | 84 | 1,54 |
| | 930 | 0 | Al: 20; Sb: < 5 | 15,9 | 90,8 | -0,5 | 88 | |

Tabla 5 Producción y propiedades de los productos del Ejemplo 6 Dopado de ácido m-titánico con Ga, Ga y Nb, Ga y L, In, In y Nb

| Dopado | Temp. recocido [°C] | % rutilo (resto anatasa) | porciones solubles en HCl [ppm] | CBU | En PA 6 | | | |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|------|---------|------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| | | | | | L* [%] | b* | Brillo a 60°: vida útil [h] | Factor de resistencia a la luz del pigmento |
| Anatasa: sin dopar | 930 | 0 | | 17,8 | 91,7 | -1,0 | 50 | = 1,00 |
| | 950 | 0 | | 14,5 | 91,3 | -0,9 | 65 | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| + 0,08 % en moles de Ga | 930 | 0 | Ga: 20; Nb: < 5 | 17,9 | 90,9 | -0,5 | 112 | 2,02 |
| | 950 | 0 | Ga: 40; Nb: < 5 | 15,4 | 90,3 | +0,2 | 121 | |

ES 2 680 544 T3

| Dopado | Temp. recocido [°C] | % rutilo (resto anatasa) | porciones solubles en HCl [ppm] | CBU | En PA 6 | | | |
|----------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|------|---------|------|-----|------|
| | | | | | | | | |
| + 0,16 % en moles de Ga + 0,16 % en moles de Nb | 930 | 0 | Ga: 35; Nb: < 5 | 18,2 | 89,7 | -0,1 | 150 | 2,67 |
| | 950 | 0 | Ga: 60; Nb: < 5 | 15,9 | 89,1 | +0,6 | 157 | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | 950 | 0 | Ga: 60; Nb: < 5 | 15,9 | 89,1 | +0,6 | 157 | |
| + 0,08 % en moles de Ga + 0,08 % en moles de Li | 930 | 0 | Ga: 60; Li: 45 | 17,6 | 91,5 | -0,4 | 85 | 1,52 |
| | 950 | 0,5 | Ga: 55; Li: 50 | 15,8 | 91,5 | +0,1 | 89 | |
| + 0,16 % en moles de Ga + 0,16 % en moles de Li | 930 | 0 | Ga: 85; Li: 85 | 16,9 | 91,2 | -0,1 | 103 | 1,84 |
| | 950 | 1,1 | Ga: 70; Li: 80 | 13,8 | 91,6 | +0,9 | 108 | |
| + 0,08 % en moles de In | 930 | 0 | In: 450 | 17,3 | 90,3 | -0,2 | 88 | 1,47 |
| | 950 | 0,2 | In: 150 | 15,8 | 89,6 | +0,4 | 80 | |
| + 0,16 % en moles de In | 900 | 0 | In: 1100 | 16,8 | 89,3 | -0,1 | 106 | 1,79 |
| | 930 | 0,7 | In: 400 | 14,1 | 88,2 | +0,9 | 100 | |
| + 0,08 % en moles de In + 0,08 % en moles de Nb | 930 | 0 | In: 320; Nb: < 5 | 17,5 | 89,8 | -0,4 | 101 | 1,81 |
| | 950 | 0 | In: 210; Nb: < 5 | 16,1 | 88,4 | +0,2 | 108 | |
| + 0,16 % en moles de In + 0,16 % en moles de Nb | 950 | 0 | In: 730; Nb: < 5 | 18,2 | 88,6 | +0,3 | 120 | 2,13 |
| | 970 | 0,1 | In: 270; Nb: < 5 | 15,6 | 87,1 | +0,4 | 125 | |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un pigmento blanco de anatasa que tiene un tamaño de cristalita de más de 100 nm, caracterizado por que el pigmento blanco de anatasa está dopado de un modo compensatorio con un catión trivalente seleccionado entre Al, Ga, In y Ce, y un catión adicional seleccionado entre el grupo que consiste en un catión monovalente seleccionado entre Li, Na y K y un catión pentavalente seleccionado entre Sb y Nb, con la condición de que el catión monovalente se seleccione solamente en combinación con Ga o In como catión trivalente, en el que el catión adicional está presente en una cantidad inferior a un 1,5 % en moles con respecto al Ti en la sustancia base.
- 10 2. Un pigmento blanco de anatasa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el TiO_2 está presente en el mismo en al menos un 98,5 % en la modificación anatasa y el resto en forma de rutilo y la relación molar del catión trivalente con respecto al segundo catión es de entre 0,3 y 6,0.
- 15 3. Un pigmento blanco de anatasa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el pigmento de anatasa está orgánicamente y/o inorgánicamente modificado en superficie.
- 20 4. Un pigmento blanco de anatasa de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el pigmento blanco de anatasa está inorgánicamente modificado en superficie al haber sido sometido a un tratamiento con una solución de $Al_2(SO_4)_3$, una solución de $NaAlO_2$, vidrio soluble o soluciones de sales fosfato o mezclas de los mismos.
- 25 5. Un pigmento blanco de anatasa de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el pigmento de anatasa está orgánicamente modificado en superficie al haber sido sometido a un tratamiento con trialkilalcanos o aceites de silicona.
- 30 6. Un pigmento blanco de anatasa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que su CBU (subtono de negro de carbón) es de al menos 13.
- 35 7. Un pigmento blanco de anatasa de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que su valor b^* en la poliamida 6 está preferentemente entre -2,5 y +3,5.
- 40 8. Un pigmento blanco de anatasa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores con una abrasividad de un máximo de 20 mg determinada de acuerdo con el método de abrasión con barra de Cu.
- 45 9. Un proceso para la producción del pigmento blanco de anatasa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por que los cationes usados para el dopado se añaden en forma de sus sales solubles en agua o sus hidróxidos, oxihidróxidos u óxidos sólidos, preferentemente con un tamaño de partícula medio inferior a 2 μm , a ácido m-titánico, en la producción que emplea el método del sulfato.
10. Uso del pigmento blanco de anatasa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en poliamida 6 para conferir una vida útil de al menos 80 h, determinada a partir de la disminución del brillo a 60°, en un breve desgaste a la intemperie.
11. Uso del pigmento blanco de anatasa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 como aditivo en polímeros y plásticos que incluyen fibras sintéticas, películas, papeles metalizados, piezas conformadas y materiales compuestos que contienen polímeros y en pinturas y lacas, incluyendo lacas de curado mediante UV.