

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 568**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014 PCT/EP2014/003306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15086146**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 14833502 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3080207**

54 Título: **Pigmentos compuestos de dióxido de titanio que contienen fosfato de calcio y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

13.12.2013 EP 13005813

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

21.09.2018

73 Titular/es:

**KRONOS INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
Peschstr. 5
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MERSCH, FRANK y
WILKENHOENER, UWE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 682 568 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).

DESCRIPCION

Pigmentos compuestos de dióxido de titanio que contienen fosfato de calcio y procedimiento para su fabricación

Campo de la invención

5 La invención se refiere a pigmentos compuestos que contienen fosfato de calcio con alta resistencia a la intemperie y resistencia química, a su fabricación y su utilización en recubrimientos, plásticos y en particular en papel y laminado.

Antecedentes tecnológicos de la invención

10 Los pigmentos inorgánicos y en particular los pigmentos de dióxido de titanio se incorporan a menudo en diferentes matrices como blanqueadores, agentes de tonalidad y agentes en turbiedad. El dióxido de titanio dispersa de una manera eficiente la luz en virtud de su alta fuerza de refracción y, por lo tanto, es el pigmento blanco más importante en los campos de aplicación de pinturas y lacas, plásticos, papel y fibras. La eficiencia de dispersión de la luz se reduce cuando las partículas de dióxido de titanio se distribuyen en la matriz a una distancia menor que aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz, es decir, aproximadamente de 0,20 a 0,25 μm entre sí. La eficiencia de dispersión de la luz se mide típicamente con la ayuda de la capacidad de cobertura o bien de la capacidad de blanqueo (resistencia al tintado) del pigmento de dióxido de titanio en la matriz.

15 El dióxido de titanio es, por otro lado, un factor de coste significativo y se buscan desde hace mucho tiempo posibilidades para reducir la cantidad de empleo de dióxido de titanio, sin tener que aceptar menoscabos significativos en la capacidad de cobertura.

20 Es posible un ahorro a través de la combinación de partículas de dióxido de titanio con sustancias de relleno adecuadas, que deben actuar por decirlo así como "partículas de extensión" como espaciadores para las partículas de TiO_2 . Los procedimientos conocidos comprenden tanto la mezcla simple de los componentes como también la combinación de las partículas de TiO_2 con las partículas de extensión por medio de un aglutinante precipitado o la precipitación in situ del entendedor sobre la superficie de las partículas de dióxido de titanio. Por lo demás, se conocen procedimientos para distribuir las partículas finas de dióxido de titanio sobre partículas más gruesas de sustancia de relleno.

Del amplio estado de la técnica conocido se citan a continuación solamente publicaciones seleccionadas.

El documento WO 1999/035193 A1 describe, por ejemplo, la fabricación de una mezcla de pigmentos formada por dióxido de titanio y un entendedor inorgánico ("espaciador") como SiO_2 o CaCO_3 para la utilización en la fabricación de papel.

30 El documento DE 10 057 294 C5 publica una mezcla de pigmentos formada de dióxido de titanio y talco para el empleo en papel de soporte decorativo.

35 El documento EP 0 861 299 B1 publica un pigmento de dióxido de titanio, que está recubierto con nanopartículas inorgánicas, por ejemplo ácido silícico coloidal, así como con una capa de óxidos inorgánicos como óxido de aluminio, de silicio o de circonio, en el que la capa de óxido inorgánico o bien está dispuesta entre la superficie de dióxido de titanio y nanopartículas o forma el recubrimiento de cubierta exterior. En las nanopartículas inorgánicas se trata de SiO_2 , Al_2O_3 o CaCO_3 .

El documento DE 10 2006 012 564 A1 publica partículas de pigmento de dióxido de titanio, sobre cuya superficie se encuentran microesferas huecas así como un recubrimiento de óxido de aluminio – fosfato de aluminio.

40 En el procedimiento según el documento EP 0 956 316 B1 se mezclan partículas de pigmento y carbonato de calcio precipitado (PCC) en fase acuosa entre sí, de manera que resulta un pigmento compuesto, en el que las partículas de carbonato se adhieren con un tamaño de partículas de 30 a 100 nm a la superficie de las partículas de pigmentos. El pigmento compuesto contiene de 30 a 90% en peso de carbonato de calcio precipitado.

45 El documento DE 1 792 118 A1 publica la precipitación in situ de carbonato de calcio en una suspensión de pigmento de dióxido de titanio a través de la mezcla de una solución de cloruro de calcio y de carbonato de sodio, en la que una de estas soluciones contiene pigmento de dióxido de titanio. Se obtienen partículas compuestas de dióxido de titanio de carbonato de calcio.

50 El documento WO 2000/001771 A1 publica un pigmento compuesto, que contiene partículas inorgánicas de un tamaño de partículas de aproximadamente 1 a 10 μm y en cuya superficie están adheridas partículas de pigmentos de dióxido de titanio en la secuencia de carga superficial opuesta. La fabricación se realiza en una fase acuosa. Las partículas inorgánicas están seleccionadas de sustancias de relleno habituales, como por ejemplo, caolín, arcilla, talco, mica o carbonatos.

El documento WO 2014/000874 A1 publica un pigmento compuesto, que contiene dióxido de titanio y un material en partículas como extendedor así como carbonato de calcio, que se precipita en el proceso de fabricación. Las

partículas compuestas se fabrican en un proceso combinado de dispersión y precipitación, El pigmento compuesto es adecuado para la utilización en recubrimientos, plástico y laminado.

Planteamiento del problema y breve descripción de la invención

5 La invención tiene el problema de crear un pigmento compuesto alternativo, que presenta una alta resistencia a la intemperie y resistencia química y en particular en comparación con un dióxido de titanio al menos la misma capacidad de cobertura.

Por lo demás, existe el problema de la indicación de un procedimiento para su fabricación.

10 El problema se soluciona por medio de un pigmento compuesto que contiene fosfato de calcio, que contiene partículas de pigmento de dióxido de titanio y fosfato de calcio cristalino en partículas precipitado en una cantidad de al menos 10% en peso, con preferencia de 30% en peso y en particular de al menos 50% en peso con respecto al pigmento compuesto, en el que el fosfato de calcio precipitado presenta un tamaño de las partículas de al menos 200 nm.

Por lo demás, el problema se soluciona por medio de un procedimiento para la fabricación de partículas de pigmentos compuestos que contienen fosfato de calcio, que comprende las etapas:

- 15 a) preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de pigmentos inorgánicos así como preparación de una fuente de calcio y una fuente de fósforo,
- b) agrupación de los componentes suspensión de las partículas de pigmentos inorgánicos, fuente de calcio y fuente de fósforo en secuencia discrecional,
- 20 c) precipitación de fosfato de calcio cristalino en partículas, de manera que se forman partículas de pigmento compuesto, que contienen fosfato de calcio en una cantidad de al menos 10% en peso, con preferencia al menos 30% en peso y en particular al menos 50% en peso con respecto al pigmento compuesto,
- d) separación de las partículas de pigmentos compuestos de la suspensión.

Otras configuraciones ventajosas de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes.

Figuras

25 Las figuras 1 y 2 muestran tomas con el microscopio electrónico reticular de partículas de pigmentos compuestos de acuerdo con el Ejemplo 1.

Descripción de la invención

30 Todos los datos publicados a continuación relación a tamaño en μm , etc., concentración en % en peso o en % en volumen, valor-pH, etc. deben entenderse de tal manera que están comprendidos al mismo tiempo todos los valores, que se encuentran en el intervalo de la exactitud de medición respectiva conocida por el técnico.

35 Las partículas de pigmentos compuestos de acuerdo con la invención contienen partículas de pigmentos de dióxido de titanio y partículas de fosfato de calcio precipitadas in situ. Por fosfato de calcio se entiende en el marco de la invención ortofosfato de calcio o fosfato de calcio e hidrógeno libre de agua o con contenido de agua. A ellos pertenecen, por ejemplo, bruisita, monetita y apatita. Las partículas de fosfato de calcio precipitadas forman partículas discretas o bien aglomerados de partículas y actúan como soporte para las partículas de pigmentos o como espaciadores (extendedores). Las partículas compuestas de acuerdo con la invención se caracterizan, además, por que entre las partículas de soporte o bien las partículas de extensión y las partículas de pigmentos existe una unión fuerte, que sólo se puede separar con dificultad en el procesamiento habitual siguiente por el usuario, como por ejemplo durante la dispersión en un disolvedor o en un dispersador en línea. De esta manera, el

40 pigmento compuesto de acuerdo con la invención se diferencia de las mezclas de pigmento-extendedor conocidas.

Las partículas de pigmentos de dióxido de titanio empleadas en el marco de la invención presentan un tamaño medio de las partículas de aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 1 μm , con preferencia desde 200 nm hasta 400 nm.

45 En principio, se pueden emplear partículas de pigmentos de dióxido de titanio tratadas en la superficie o partículas tratadas de pigmentos de dióxido de titanio, los llamados cuerpos básicos de dióxido de titanio. Con preferencia, se emplean partículas no tratadas de cuerpos básicos de dióxido de titanio, en particular partículas de cuerpos básicos de dióxido de titanio a partir del proceso de cloruro. Las partículas de pigmentos de dióxido de titanio pueden estar dotadas, con preferencia con aluminio. Es especialmente ventajoso desde el punto de vista económico emplear partículas de cuerpos básicos de dióxido de titanio fabricadas a partir del proceso de cloruro, no trituradas con arena y no descloradas. De manera alternativa, también es posible emplear partículas de cuerpos básicos de dióxido de titanio trituradas con arena y descloradas a partir del proceso de cloruro o partículas de cuerpos básicos de dióxido de titanio trituradas con arena a partir del proceso de sulfato.

50

Las partículas de fosfato de calcio son predominantemente cristalinas. Presentan un tamaño de partícula de al menos 0,2 μm , con preferencia de al menos 0,5 μm y en particular de al menos 1,0 μm . En una forma de realización especial de la invención, las partículas de fosfato de calcio son mayores que las partículas de pigmentos de dióxido de titanio. Las partículas de fosfato de calcio son tanto partículas primarias como también aglomerados de partículas. Las partículas compuestas de acuerdo con la invención contienen con preferencia al menos 10% en peso, en particular al menos 30% en peso y de manera especialmente preferida 50% en peso de fosfato de calcio. El contenido de pigmento de las partículas compuestas es con preferencia de 10 a 90% en peso.

De esta manera, el pigmento compuesto de acuerdo con la invención se diferencia de las partículas de dióxido de titanio conocidas, que han sido provistas con un recubrimiento de fosfato de calcio precipitado in situ, por ejemplo para la mejora de las propiedades fotocatalíticas (EP 1 354 628 A1) o para la utilización como pigmento de protección contra la corrosión (WO 2011/081874 A1).

En una forma de realización especial de la invención, el pigmento compuesto contiene adicionalmente al menos otra sustancia de relleno inorgánica y/o al menos una sustancia de relleno orgánica. La sustancia de relleno inorgánica puede estar seleccionada del grupo de silicatos naturales y sintéticos (por ejemplo, talco, caolín, mica, mullita, cuarzo, gel de sílice, ácido silícico precipitado, ácido silícico pirógeno, dióxido de silicio, dióxido de silicio tratado en la superficie), carbonatos (por ejemplo, carbonato de calcio o carbonato de magnesio natural o precipitado, dolomita), sulfatos (por ejemplo, sulfato de calcio y sulfato de bario natural o precipitado, óxidos / hidróxidos (por ejemplo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio), piezas naturales como harina de basalto y harina de piedra pómez, perlitas así como otras sustancias de relleno conocidas por el técnico (por ejemplo, wollastonita, feldespatos, mica, sustancias de relleno del tipo de fibras, harina de vidrio, etc.).

La otra sustancia de relleno presenta con preferencia un tamaño de las partículas de aproximadamente 0,1 a 30 μm , en particular de aproximadamente 1 a 10 μm . La otra sustancia de relleno puede estar contenida en una cantidad de 10 a 90% en peso, con preferencia de 20 a 80% en peso y en particular de 30 a 70% en peso.

Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención contienen el pigmento en forma dispersada ideal y conducen de esta manera en el sistema de aplicación a un incremento de la eficiencia de la dispersión de la luz del pigmento de dióxido de titanio. De esta manera, se puede ahorrar una parte del pigmento, que no se dispersa de forma ideal en el sistema de aplicación, sino que está presente "floculado". Las partículas de pigmento compuesto conducen en el sistema de aplicación con la misma cantidad de pigmento a capacidades de cobertura mejoradas o bien permiten en el sistema de aplicación una reducción del contenido de pigmento con capacidad de cobertura constante.

Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención se pueden fabricar a través de la confluencia de los componentes suspensión acuosa de partículas de pigmentos de óxido de titanio, fuente de calcio y fuente de fósforo.

En primer lugar se prepara una suspensión acuosa de partículas de pigmentos de dióxido de titanio. Las partículas de pigmentos de dióxido de titanio presentan un tamaño medio de las partículas de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 1 μm , con preferencia de 200 nm a 400 nm. Las partículas de pigmentos de dióxido de titanio pueden estar tratadas o no tratadas en la superficie – los llamados cuerpos básicos de dióxido de titanio –, por ejemplo se puede tratar de cuerpos básicos de dióxido de titanio del proceso de sulfato o del proceso de cloruro. En particular, son apropiadas partículas de cuerpos básicos de dióxido de titanio trituradas o no trituradas y, dado el caso, no descloradas, fabricadas a partir del proceso de cloruro. Igualmente son apropiadas partículas de cuerpos básicos de dióxido de titanio trituradas con arena a partir del proceso de sulfato.

Por lo demás, se prepara una fuente de calcio. En la fuente de calcio se puede tratar de carbonato de calcio, fosfato de calcio (por ejemplo, apatita) o de una sal de calcio soluble como, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrato de calcio o cal viva o muerta. En el carbonato de calcio, como fuente de calcio, se puede tratar de una variante de carbonato de calcio disponible en el comercio, conocida por el técnico. De manera más ventajosa, el carbonato de calcio empleado dispone de un alto grado de blancura. El tamaño de las partículas alcanza hasta varias μm . Con preferencia, se utiliza carbonato de calcio natural en forma de piedra calcárea, greda o harina de mármol.

Por lo demás, se prepara una fuente de fósforo. Como fuente de fósforo son adecuados, por ejemplo, ácido fosfórico, fosfatos, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno y polifosfatos.

La confluencia de los componentes suspensión acuosa de partículas de pigmentos de óxido de titanio, fuente de calcio y fuente de fósforo se puede realizar en secuencia discrecional.

En una forma de realización de la invención, se parte de la suspensión acuosa de las partículas de pigmento de dióxido de titanio. A la suspensión se añade la fuente de calcio y la fuente de fósforo, siendo discrecional la secuencia de la adición de la fuente de calcio y de la fuente de fósforo.

Con preferencia, la suspensión después de la adición de la fuente de calcio y de la fuente de fósforo presenta un valor p-H de < 3, en particular de < 2. El valor p-H se puede ajustar, dado el caso, a través de la aportación adicional de una sustancia de control del pH, como ácido, lejía o sal correspondiente.

En una forma de realización alternativa de la invención, se fabrica en primer lugar una mezcla acuosa de fuente de calcio y fuente de fósforo y a continuación se añaden las partículas de pigmento de dióxido de titanio. Por lo demás, se procede como se ha descrito anteriormente. En otra forma de realización de la invención, se puede partir también de una solución o suspensión acuosa de la fuente de calcio, en la que se agregan las partículas de pigmento y finalmente la fuente de fósforo. De manera correspondiente, se puede partir también de una solución acuosa de la fuente de fósforo, a la que se añaden las partículas de pigmento y finalmente la fuente de calcio.

A continuación se inicia la precipitación de fosfato de calcio y se forman partículas de pigmentos compuestos que contienen fosfato de calcio. La precipitación de fosfato de calcio se provoca o bien a través de la elevación del valor-pH a > 2 y/o a través de la elevación de la temperatura a $> 50\%$, con preferencia $> 60\%$. La elevación del valor pH se puede conseguir a través de la adición de una sustancia de control del pH como por ejemplo NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El fosfato de calcio precipitado es en gran medida cristalino y en forma de partículas. Las partículas son tanto partículas primarias como aglomerados de partículas. Se conoce por el técnico que el tamaño de las partículas del fosfato de calcio precipitado se puede controlar a través de la variación de las condiciones de la precipitación como temperatura, curva del valor-pH, velocidad de adición y a través de la adición de sustancias activas en la precipitación como por ejemplo gérmenes de cristales, iones de magnesio o sustancias orgánicas. De acuerdo con la invención, las partículas presentan un tamaño de partícula de al menos $0,2 \mu\text{m}$, con preferencia de al menos $0,5 \mu\text{m}$ y en particular de al menos $1,0 \mu\text{m}$. En una forma de realización especial de la invención, las partículas de fosfato de calcio son mayores que las partículas de pigmento de dióxido de titanio.

Las cantidades de fosfato y de calcio se ajustan de tal manera que las partículas de pigmento compuesto formadas contienen con preferencia al menos 10% en peso, en particular al menos 30% en peso y de manera especialmente preferida al menos 50% en peso de fosfato de calcio. El contenido de TiO_2 de las partículas de pigmento compuesto es con preferencia de 10 a 90% en peso.

En una forma de realización especial de la invención, se añade a la suspensión al menos otra sustancia de relleno inorgánica y/o al menos una sustancia de relleno orgánica. La sustancia de relleno inorgánica se puede seleccionar a partir del grupo de silicatos naturales y sintéticos (por ejemplo, talco, caolín, mica, mullita, cuarzo, gel de sílice, ácido silícico precipitado, ácido silícico pirógeno, dióxido de silicio, dióxido de silicio tratado en la superficie), carbonatos (por ejemplo, carbonato de calcio o carbonato de magnesio natural o precipitado, dolomita), sulfatos (por ejemplo, sulfato de calcio y sulfato de bario natural o precipitado, óxidos / hidróxidos (por ejemplo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, óxido de magnesio), piezas naturales como harina de basalto y harina de piedra pómez, perlitas así como otras sustancias de relleno conocidas por el técnico (por ejemplo, wollastonita, feldspatos, mica, sustancias de relleno del tipo de fibras, harina de vidrio, etc.).

La otra sustancia de relleno presenta con preferencia un tamaño de las partículas de aproximadamente $0,1$ a $30 \mu\text{m}$, en particular de aproximadamente 1 a $10 \mu\text{m}$. La otra sustancia de relleno puede estar contenida en una cantidad de 10 a 90% en peso, con preferencia de 20 a 80% en peso y en particular de 30 a 70% en peso.

Finalmente se separan las partículas de pigmento compuesto desde la suspensión, se lavan y se secan.

De acuerdo con la calidad deseada del producto fabricado con las partículas de pigmentos compuestos (recubrimiento, plástico, papel, laminado, etc.) se puede optimizar la efectividad del pigmento de dióxido de titanio, es decir, la eficiencia de dispersión de la luz. A través del ahorro de pigmento, alcanzado por medio de la utilización más efectiva de partículas de pigmentos compuestos, resulta una ventaja económica en comparación con el empleo separado de extendedores y de pigmento. La utilización de las partículas de pigmentos compuestos fabricadas de acuerdo con la invención en el sistema de aplicación posibilita un ahorro de pigmentos de hasta el 30% , con preferencia del 15 al 30% , por lo demás, con las mismas propiedades ópticas. En particular, el pigmento compuesto se puede emplear como sustitución parcial o al 100% del pigmento de dióxido de titanio puro.

Otra ventaja de las partículas de pigmentos compuestos reside en la resistencia a la intemperie y la resistencia química provocada a través del fosfato de calcio. De esta manera, las partículas de pigmentos compuestos son especialmente adecuadas para la utilización en laminado y papel.

Otra ventaja reside en que el dióxido de titanio está presente ya bien distribuido en las partículas de pigmentos compuestos y, por lo tanto, se puede ahorrar energía para la dispersión, por ejemplo, en un sistema de laca. Las partículas de pigmentos compuestos más gruesas en comparación con el pigmento puro necesitan menos energía de dispersión y de trituración y cantidades inferiores de agentes dispersantes. De esta manera resulta otra ventaja para el fabricante de la laca.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, las partículas de pigmentos compuestos de acuerdo con la invención se pueden tratar con compuestos inorgánicos como por ejemplo SiO_2 o Al_2O_3 , como se emplean habitualmente en la fabricación de pigmento de dióxido de titanio. El técnico conoce los compuestos y los procedimientos correspondientes.

En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden añadir adicionalmente aditivos orgánicos, con preferencia en una cantidad de $0,05$ a 30% en peso, con preferencia de $0,5$ a

10% en peso con respecto a la mezcla de extendedores y pigmentos. Los aditivos orgánicos se pueden añadir tanto en forma sólida como también en forma líquida. Como aditivos orgánicos son adecuados, por una parte, aditivos del tipo de cera de venta en el comercio con o sin otra funcionalidad química. Por otra parte, son adecuados aditivos dispersantes conocidos u otras sustancias auxiliares habituales en la tecnología de la laca, por ejemplo para reología, desespumación, reticulación etc.

Las partículas de pigmentos compuestos de acuerdo con la invención son adecuadas para la utilización en recubrimientos, plásticos, papel y laminado para la mejora de la eficiencia de la dispersión de la luz del pigmento de dióxido de titanio.

Ejemplos

La invención se describe con más exactitud con la ayuda de los siguientes ejemplos, sin que deba limitarse por ello el alcance de la invención.

Ejemplo 1

En 250 mL de ácido fosfórico al 20% con una temperatura de 25°C se colocaron bajo agitación 50 g de carbonato de calcio (harina de mármol). A continuación se añadieron otros 100 mL de ácido fosfórico al 20%, de manera que se ajustó un valor-pH de 1,3. La reacción se ajustó con fuerte desarrollo de gas. Se formó un resto de fondo reducido de fosfato de calcio.

A continuación se añadieron 80 mL de suspensión acuosa de partículas de pigmentos de dióxido de titanio no tratadas con una concentración de 600 g/L de TiO₂ con agitación. Se ajustó un valor-pH de 1,8. A continuación se añadieron con agitación 63,7 g de hidróxido de calcio, ajustando un valor-pH de 3,5 y resultando fosfato de calcio. Las partículas de pigmentos compuestos se separaron a continuación por filtración, se lavaron y se secaron. Las partículas de pigmentos compuestos se investigaron en el microscopio electrónico reticular (figuras 1, 2). Se formaron, por lo demás, a partir de cristales de fosfato de calcio grandes (> 5 µm), sobre cuya superficie se fijaron partículas de dióxido de titanio (figuras 1, 2) o bien rodearon las partículas de dióxido de titanio (figura 2).

Ejemplo 2

Se fabricaron partículas de pigmentos compuestos de acuerdo con el ejemplo 1 con la única diferencia de que en lugar de las partículas de pigmentos de dióxido de titanio no tratadas se empleó pigmento de dióxido de titanio comercial KRONOS 2310. Las partículas de pigmentos compuestos fabricadas contenían 45% en peso de pigmento de dióxido de titanio KRONOS 2310 y 55% en peso de fosfato de calcio. El fosfato de calcio estaba constituido esencialmente de fosfato de calcio e hidrógeno y brusita (dihidrato-fosfato de calcio e hidrógeno).

A continuación se incorporaron las partículas de pigmentos compuestos en una pintura de dispersión interior (pintura de ensayo) con la receta indicada en la Tabla 1, siendo sustituido el pigmento TiO₂-Pigmento KRONOS 2310, en parte, por las partículas de pigmentos compuestos según el Ejemplo 2, de manera que el contenido neto de pigmento TiO₂ se redujo en un 10% en peso (Ejemplo 2-1) o bien en un 20% en peso (Ejemplo 2-2) o bien en un 30% en peso (Ejemplo 2-3) en cada caso con respecto al pigmento TiO₂. La concentración del volumen de pigmento (PVK) de la pintura de ensayo era 78%. Como ejemplo comparativo se fabricó la pintura de ensayo sólo con el TiO₂-Pigmento KRONOS 2310 comercial sin partículas de pigmentos compuestos.

Tabla 1: Receta el color de dispersión interior blanco (color de ensayo)

| | |
|--|----------------|
| Agua | 17,75% en peso |
| Calgon N nuevo (agente dispersante) | 0,05% en peso |
| Dispex N 40 (agente dispersante) | 0,30% en peso |
| Agitan 315 (desespumante) | 0,20% en peso |
| Actacid MBS (algicida/fungicida) | 0,40% en peso |
| TiO ₂ -Pigmento (KRONOS 2310) | 22,00% en peso |
| Steamat (sustancia de relleno) | 7,00% en peso |
| Socal P2 (sustancia de relleno) | 2,00% en peso |
| Omyacarb 2-GU (sustancia de relleno) | 11,80% en peso |
| Omyacarb 5-GU (sustancia de relleno) | 15,50% en peso |
| Celite 281 SS (sustancia de relleno) | 2,00% en peso |
| Tylosepaste (3%) | 10,00% en peso |

Mowilith LDM 1871 (aglutinante)

11,00% en peso

El color de ensayo se ensayó con respecto a la relación de contraste (KV) y la capacidad de blanqueo (TS). Los resultados de la medición se agrupan en la Tabla 2.

Tabla 2: Color de dispersión interior blanco

| | Relación de contraste (valor medio 80-125 μm) | Capacidad de blanqueo (TS) (normalizada) | Contenido neto de pigmento TiO_2 [% en peso] |
|---------------------|--|---|--|
| Ejemplo 2-1 | 96,7 | 101 | 19,8 |
| Ejemplo 2-2 | 96,5 | 100 | 18,7 |
| Ejemplo 2-3 | 96,3 | 97 | 17,6 |
| Ejemplo comparativo | 95,6 | 100 | 22,0 |

Métodos de ensayo

- 5 Para la determinación de la relación de contraste se aplicó el color de dispersión in terror blanco (color de ensayo) fabricado de acuerdo con la especificación de la receta con rascadores ranurados (80 – 125 μm) por medio de un aparato automático de aplicación de película con una velocidad de 12,5 mm/s sobre tarjetas de contraste-Morest. A continuación se midieron los valores cromáticos Y sobre fondo negro $Y_{(\text{negro})}$ y Y sobre fondo blanco $Y_{(\text{blanco})}$ tres veces en cada caso con el fotómetro espectral Colorview. La relación de contraste se calculó según la fórmula siguiente:

$$KV [\%] = Y_{(\text{negro})} / Y_{(\text{blanco})} \times 100$$

- 15 Para la determinación de la capacidad de blanqueo (TS) se mezclaron 50 g del color de ensayo fabricado de acuerdo con la especificación de la receta con 0,5 g de pasta negra Colanyl Schwarz PR 130 y se aplicaron por medio de rascador (altura del intersticio 100 μm) sobre tarjetas Mostest. Los valores de remisión de la capa se midieron con un Byk-Gardner Color View. Los valores-TS derivados de ellos se refieren al ejemplo comparativo como norma.

Resultado

- 20 La utilización de las partículas de pigmentos compuestos de acuerdo con la invención formados de fosfato de calcio y pigmento de dióxido de titanio, por ejemplo pinturas, posibilita, según la combinación seleccionada, ahorros de pigmentos sin o con pérdidas sólo reducidas de las propiedades ópticas. De manera alternativa, con el mismo contenido de pigmento se pueden conseguir también valores mejorados especialmente en su capacidad de blanqueo.

REIVINDICACIONES

- 1.- Pigmento compuesto que contiene fosfato de calcio que contiene partículas de pigmento de dióxido de titanio y fosfato de calcio cristalino en partículas precipitado en una cantidad al menos 10% en peso, con preferencia de 30% en peso y en particular de al menos 50% en peso con respecto al pigmento compuesto,
- 5 en el que el fosfato de calcio precipitado presenta un tamaño de las partículas de al menos 0,2 μm .
- 2.- Pigmento de fosfato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio están contenidas en una cantidad de 10 a 90% en peso.
- 3.- Pigmento de fosfato de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que
- 10 el fosfato de calcio precipitado presenta un tamaño de partículas de al menos 0,5 μm , con preferencia de al menos 1 μm .
- 4.- Pigmento de fosfato de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas de fosfato de calcio son mayores que las partículas de dióxido de titanio.
- 5.- Pigmento de fosfato de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que adicionalmente está contenida al menos una sustancia de relleno inorgánica u orgánica.
- 15 6.- Partículas compuestas de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizadas por que la sustancia de relleno inorgánica está seleccionada del grupo de carbonatos de calcio, de calcio-magnesio y de magnesio, sulfatos, fosfatos naturales, óxidos, hidrófilos, óxido de silicio, silicatos, aluminosilicatos, perlitas y harina de vidrio.
- 20 7.- Procedimiento para la fabricación de partículas de pigmentos compuestos que contienen fosfato de calcio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas:
- a) preparación de una suspensión acuosa que contiene partículas de pigmentos inorgánicos así como preparación de una fuente de calcio y una fuente de fósforo,
- b) agrupación de los componentes suspensión de las partículas de pigmentos inorgánicos, fuente de calcio y fuente de fósforo en secuencia discrecional,
- 25 c) precipitación de fosfato de calcio cristalino en partículas, de manera que se forman partículas de pigmento compuesto, que contienen fosfato de calcio en una cantidad de al menos 10% en peso, con preferencia al menos 30% en peso y en particular al menos 50% en peso con respecto al pigmento compuesto,
- d) separación de las partículas de pigmentos compuestos de la suspensión.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que
- 30 como fuente de calcio se emplea un compuesto seleccionado del grupo carbonato de calcio, fosfato de calcio, sal de calcio soluble, cal viva o cal muerta.
- 9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que como carbonato de cal se emplea pieza caliza, harina de mármol o greda.
- 10.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que
- 35 sal de calcio disuelta, se emplea cloruro de calcio o nitrato de calcio.
- 11.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que como fuente de fósforo se emplea un compuesto seleccionado del grupo de ácido fosfórico, fosfato, fosfato de hidrógeno, fosfato de dihidrógeno y polifosfato.
- 12.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que
- 40 la precipitación de fosfato de calcio se provoca a través de la elevación del valor-pH y/o a través de la elevación de la temperatura a $> 50^{\circ}\text{C}$.
- 13.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado por que

en la suspensión de las partículas de pigmento inorgánico se añade adicionalmente al menos una sustancia de relleno inorgánica o una sustancia de relleno orgánica.

14.- Utilización del pigmento compuesto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, para la mejora de la eficiencia de la dispersión de la luz del pigmento de dióxido de titanio en recubrimientos, plásticos, papel y laminado.

5

FIGURA 1



FIGURA 2

