

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 980**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09C 1/36** (2006.01)

**C09D 7/62** (2008.01)

**D21H 27/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2013 PCT/EP2013/001828**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14000874**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2013 E 13734330 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2877539**

54 Título: **Pigmentos compuestos que contienen dióxido de titanio y carbonato y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**28.06.2012 DE 102012012899**  
**10.06.2013 DE 102013009635**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WILKENHOENER, UWE y**  
**MERSCH, FRANK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 687 980 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 compuestos que contienen dióxido de titanio y carbonato y procedimiento para su producción

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a pigmentos compuestos que contienen dióxido de titanio y carbonato, a su producción y a su uso para mejorar la eficiencia de dispersión de luz de pigmentos en recubrimientos, plásticos y material laminado.

**Antecedentes tecnológicos de la invención**

10 Los pigmentos inorgánicos y en particular el pigmento de dióxido de titanio se incorporan con frecuencia en distintas matrices como plastificantes, agentes de matizado u opacificantes. El dióxido de titanio dispersa la luz debido a su alto poder refringente de manera especialmente eficiente y por este motivo es el pigmento blanco más importante en los ámbitos de aplicación de pinturas y barnices, plásticos, papel y fibras. La eficiencia de dispersión de luz disminuye cuando las partículas de dióxido de titanio están distribuidas a una pequeña distancia tal como por ejemplo la media longitud de onda de la luz, es decir, por ejemplo de 0,20 a 0,25  $\mu\text{m}$  separadas entre sí en la matriz. La eficiencia de dispersión de luz se mide normalmente con ayuda de la capacidad cubriente o de la capacidad blanqueadora (*tinging strength*) del pigmento de dióxido de titanio en la matriz.

15 El dióxido de titanio es, por otro lado, un factor de costes significativo, y desde hace tiempo se buscan posibilidades para reducir la cantidad de uso de dióxido de titanio, sin deber aceptar pérdidas significativas en la capacidad cubriente. Un ahorro es posible mediante la combinación de partículas de dióxido de titanio con materiales de relleno adecuados, que actuarán como las denominadas "partículas de extendedor" como separador para las partículas de  $\text{TiO}_2$ . Los procedimientos conocidos comprenden tanto la mezcla simple de los componentes como la unión de las  
20 partículas de  $\text{TiO}_2$  con las partículas de extendedor por medio de un aglutinante precipitado o la precipitación *in situ* del extendedor sobre la superficie de las partículas de dióxido de titanio. Además se conocen procedimientos para distribuir las partículas finas de dióxido de titanio sobre partículas de material de relleno más gruesas.

Del amplio presente estado de la técnica se citan a continuación solo unos documentos seleccionados.

25 El documento WO 1999/035193 A1 describe por ejemplo la producción de una mezcla de pigmentos de dióxido de titanio y un extendedor inorgánico ("*Spacer*") tal como  $\text{SiO}_2$  o  $\text{CaCO}_3$  para su uso en la fabricación de papel.

El documento DE 10 057 294 C5 divulga una mezcla de pigmentos de dióxido de titanio y talco para su uso en papel soporte decorativo.

30 El documento EP 0 861 299 B1 divulga un pigmento de dióxido de titanio, que está recubierto con nanopartículas inorgánicas, por ejemplo ácido silícico coloidal, así como una capa de óxidos inorgánicos tales como óxido de aluminio, silicio o zirconio, estando dispuesta la capa de óxido inorgánico o bien entre la superficie de dióxido de titanio y las nanopartículas o bien formando el recubrimiento cubriente exterior. En el caso de las nanopartículas inorgánicas se trata de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{CaCO}_3$ .

El documento DE 10 2006 012 564 A1 divulga 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.

35 En el procedimiento de acuerdo con el documento EP 0 956 316 B1 se mezclan entre sí partículas de pigmento y carbonato de calcio precipitado (PCC) en fase acuosa, de modo que se genera un pigmento compuesto, en el que las partículas de carbonato con un tamaño de partícula de 30 a 100 nm están fijadas sobre la superficie de las partículas de pigmento. El pigmento compuesto contiene del 30 al 90 % en peso de carbonato de calcio precipitado.

40 El documento DE 1 792 118 A1 divulga la precipitación *in situ* de carbonato de calcio en una suspensión de pigmento de dióxido de titanio mediante el mezclado de una solución de cloruro de calcio y una solución de carbonato de sodio, conteniendo una de estas soluciones pigmento de dióxido de titanio. Se generan partículas compuestas de carbonato de calcio-dióxido de titanio.

45 El documento WO 2000/001771 A1 divulga un pigmento compuesto, que contienen partículas inorgánicas en un tamaño de partícula de por ejemplo 1 a 10  $\mu\text{m}$  y en cuya superficie están fijadas debido a la carga superficial opuesta, partículas de pigmento de dióxido de titanio. La producción tiene lugar en una fase acuosa. Las partículas inorgánicas se seleccionan de materiales de relleno corrientes tales como por ejemplo caolín, arcilla, talco, mica o carbonatos.

50 El documento EP 0 892 019 A1 describe un procedimiento para la producción de pigmento compuesto, que es adecuado en particular para el papel. El pigmento comprende material particulado fino y fibras tales como dióxido de titanio, material que contiene caolín, dióxido de silicio fino y material de pigmento plástico así como carbonato de calcio precipitado *in situ* con un porcentaje en peso de al menos el 50 % en peso con respecto al peso total del pigmento.

El documento US 5 082 019 A se refiere a un procedimiento para la producción de pigmento compuesto, que es

adecuado asimismo para la aplicación en papeles e incluye copolímeros o polímeros (met)acrílicos como materiales de relleno.

5 El documento WO 00/109705 divulga un pigmento compuesto que comprende un pigmento blanco que puede ser carbonato de calcio precipitado *in situ*, y un material finamente dividido tal como dióxido de titanio. El pigmento compuesto comprende el pigmento blanco con un porcentaje en peso de al menos el 50 % en peso con respecto al peso total del pigmento compuesto.

10 El documento WO 2013/023018 A1 divulga una mezcla de pigmentos de partículas portadoras, partículas de pigmento y partículas espaciadoras coloidales, encontrándose las partículas espaciadoras sobre la superficie de las partículas de pigmento y estando dispersadas las partículas de pigmento con las partículas espaciadoras a su vez sobre la superficie de las partículas portadoras.

### Planteamiento de objetivo y breve descripción de la invención

La invención se basa en el objetivo de crear un pigmento compuesto alternativo con un contenido reducido en dióxido de titanio, con el que, en comparación con el dióxido de titanio puro, pueda conseguirse la misma capacidad cubriente, así como un procedimiento para su producción.

15 El objetivo se consigue mediante un pigmento compuesto que contiene dióxido de titanio y carbonato, que contiene:

- partículas de dióxido de titanio,

- al menos un material de relleno inorgánico seleccionado del grupo carbonatos de calcio-magnesio y carbonatos de magnesio, fosfatos naturales, hidróxidos, perlita y harina de vidrio así como

20 - carbonato de calcio al menos en parte precipitado *in situ* en una cantidad inferior al 30 % en peso con respecto a pigmento compuesto.

El objetivo se consigue además mediante un procedimiento para la producción de partículas de pigmento compuesto que contienen dióxido de titanio y carbonato con el uso de los componentes dióxido de titanio, al menos un material de relleno inorgánico así como fuente de calcio y fuente de carbonato solubles como dos componentes de reacción, que comprende las siguientes etapas:

25 a) preparar una suspensión acuosa con partículas de dióxido de titanio, al menos una partícula de material de relleno seleccionada del grupo carbonatos de calcio-magnesio y carbonatos de magnesio, fosfatos naturales, hidróxidos, perlita y harina de vidrio y un componente de reacción,

b) añadir el segundo componente de reacción y ajustar el valor de pH de la suspensión a >8, preferentemente >8,5

30 c) separar las partículas de pigmento compuesto de la suspensión, ascendiendo la cantidad de la fuente de calcio soluble añadida a menos del 30 % en peso calculada como CaCO<sub>3</sub> con respecto a pigmento compuesto.

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

### Figuras

La Figura 1 muestra fotografía de microscopio electrónico de barrido del pigmento compuesto de acuerdo con la invención con una composición de acuerdo con el Ejemplo 3.

### 35 Descripción de la invención

Todos los datos divulgados a continuación con respecto al tamaño en µm etc., concentración en % en peso o % en volumen, valor de pH etc. se entenderán de modo que estén abarcados todos los valores que se encuentran en el intervalo de la precisión de medición respectiva conocida por el experto en la materia.

40 Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención se caracterizan por que están distribuidas de manera homogénea partículas de pigmento de dióxido de titanio sobre la superficie de partículas de material de relleno inorgánico (extendedor) y por medio de carbonato de calcio precipitado *in situ* se produce una fuerte unión entre partículas de extendedor y partículas de pigmento de dióxido de titanio, que no puede separarse en el procesamiento habitual adicional por el usuario tal como por ejemplo dispersión en un disolvedor o en un dispersador en línea.

45 Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención se diferencian de las partículas compuestas correspondientes o mezclas de pigmentos del estado de la técnica - en particular de las composiciones divulgadas en el documento WO 2009/109705 A1 y el documento WO 2013/023018 A1 -, en el sentido de que el carbonato de calcio precipitado *in situ* produce en primer lugar la interconexión entre partículas de material de relleno y partículas de dióxido de titanio y no cubre la superficie de las partículas de dióxido de titanio y no actúa como separador (espaciador) para las partículas de dióxido de titanio entre sí (véase la Figura 1).

50

Por partículas de dióxido de titanio o partículas de pigmento de dióxido de titanio se entienden en el contexto de los inventores, partículas en el intervalo de tamaño de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 1 µm.

5 Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención contienen el pigmento en forma dispersada de manera prácticamente ideal y llevan con ello a un aumento de la eficiencia de la dispersión de luz del pigmento de dióxido de titanio. De esta manera puede ahorrarse la parte del pigmento, que no se dispersa de manera ideal, sino que se encuentra "floculada". Las partículas de pigmento compuesto llevan en el sistema de usuario a una cantidad de pigmento igual a una capacidad cubriente mejorada, o permite en el sistema de usuario una reducción del contenido en pigmento con una capacidad cubriente constante.

10 Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención se producen con el uso de los componentes dióxido de titanio, al menos un material de relleno inorgánico así como una fuente de calcio soluble y una fuente de carbonato como dos componentes de reacción. A este respecto se produce una suspensión acuosa - en particular muy dispersada - con partículas de dióxido de titanio, partículas de material de relleno inorgánico y un componente de reacción. En la suspensión se añade el segundo componente de reacción y el valor de pH se ajusta a >8, preferentemente >8,5. Por último se separan las partículas compuestas de la suspensión. La cantidad de la fuente de calcio soluble añadida asciende a menos del 30 % en peso calculado como CaCO<sub>3</sub> y con respecto a pigmento compuesto.

15 En una primera realización de la invención, las partículas de pigmento compuesto pueden producirse de la siguiente manera: se produce una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio y partículas de carbonato de calcio (como fuente de calcio soluble) y se ajusta a un valor de pH ácido inferior a 5, preferentemente inferior a 4,3 - dado el caso por medio de un compuesto que reacciona ácido, de modo que las partículas de carbonato de calcio se disuelven por completo o al menos en más de un 50 %. A continuación se añade un material de relleno tal como se describe en la presente memoria y una fuente de carbonato, de modo que precipita de nuevo carbonato de calcio y se genera una interconexión entre partículas de dióxido de titanio, partículas de material de relleno y partículas de carbonato de calcio. Preferentemente, en el caso de la fuente de carbonato se trata de un carbonato básico, por ejemplo carbonato de sodio. Como alternativa, en lugar de la adición del compuesto de carbonato básico el valor de pH de la suspensión puede ajustarse mediante la adición de un compuesto básico a más de 8, preferentemente más de 8,5 y se introduce a continuación gas dióxido de carbono.

20 En principio pueden usarse partículas de pigmento de dióxido de titanio tratadas en superficie o no tratadas. Preferentemente se usan partículas de cuerpo de base de dióxido de titanio no tratadas, en particular partículas de cuerpo de base de dióxido de titanio del proceso de cloruro. Las partículas de pigmento de dióxido de titanio pueden estar dopadas, preferentemente con aluminio. Desde el punto de vista económico es especialmente ventajoso emplear partículas de cuerpo de base de dióxido de titanio producidas según el proceso de cloruro, no molidas con arena y no descloradas. Como alternativa es también posible emplear partículas de cuerpo de base molidas con arena y descloradas del proceso de cloruro.

25 Como fuente de calcio soluble pueden emplearse por ejemplo sales de calcio tales como cloruro de calcio, nitrato de calcio o hidróxido de calcio. Además, puede emplearse carbonato de calcio en forma de una variante de carbonato de calcio habitual comercialmente conocida por el experto en la materia. Ventajosamente, el carbonato de calcio empleado dispone de un alto grado de blancura y un tamaño de partícula de como máximo aproximadamente 100 µm, preferentemente de 1 a 40 µm y en particular de 1 a 20 µm. Preferentemente se usa carbonato de calcio natural en forma de creta o harina de mármol.

30 Como compuesto que reacciona ácido pueden emplearse por ejemplo ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico o ácido nítrico. Son adecuados además sales que reaccionan ácidas, cuyos cationes no perturban la microestructura y el uso posterior de las partículas de pigmento compuesto en los sistemas de usuario. Es especialmente ventajoso el uso de compuestos que reaccionan ácidos, que aparecen en el contexto de la producción de dióxido de titanio tales como cloruro de titanilo (oxiclورو de titanio) así como ácido clorhídrico o ácido hipocloroso, que aparecen debido al proceso en el procedimiento de cloruro. Los ácidos se generan en el procedimiento de cloruro por ejemplo mediante disolución del gas cloro al transferirse el pigmento a la fase acuosa.

35 La producción de una suspensión ácida de dióxido de titanio y fuente de calcio soluble - por ejemplo carbonato de calcio - puede suceder en un orden variable. Por ejemplo, en primer lugar puede producirse una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio y de carbonato de calcio, cuyo valor de pH es aproximadamente neutro, y solo a continuación puede agregarse el componente ácido. Como alternativa puede emplearse una suspensión de cuerpo de base de dióxido de titanio no desclorada del proceso de cloruro, cuyo valor de pH se encuentra, por regla general, en el intervalo de 2,5 a 4. Tras añadir carbonato de calcio se ajusta el valor de pH dado el caso mediante la adición de un componente ácido adicional a un valor de pH de <5, preferentemente <4,3. En el caso de un valor de pH <5 el carbonato de calcio se disuelve de acuerdo con la invención. En otra realización de la invención, como fuente de calcio soluble puede añadirse por ejemplo cloruro de calcio, nitrato de calcio o hidróxido de calcio a la suspensión de dióxido de titanio y a continuación puede ajustarse el valor de pH de la suspensión dado el caso mediante adición de un componente ácido a <5 preferentemente <4,3.

40 Como material de relleno se tienen en cuenta en principio todos los materiales de relleno inorgánicos comerciales

conocidos por el experto en la materia, también como mezclas. Como materiales de relleno inorgánicos son adecuados por ejemplo: carbonatos de calcio o de calcio-magnesio o de magnesio naturales o precipitados tales como harina de mármol, cretas, carbonato de calcio precipitado (PCC), dolomita, huntita, hidromagnesita o magnesita. Entre los "carbonatos" entran en este contexto también carbonatos con grupos hidróxido y/o agua de cristalización. Además son adecuados sulfatos tales como sulfato de bario y sulfato de calcio, fosfatos naturales, hidróxidos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido u oxidhidrato de aluminio y óxidos tales como por ejemplo dióxido de silicio en forma natural, molida, pirógena o precipitada tal como harina de cuarzo, tierra de diatomeas, etc. Además son adecuados por ejemplo silicatos y aluminosilicatos tales como talco, zeolitas, caolín, wollastonita, mica, minerales de arcilla no calcinados y calcinados. Asimismo son adecuadas por ejemplo perlita y harina de vidrio. Además pueden usarse fibras inorgánicas como material de relleno.

Preferentemente se emplean materiales de relleno blancos. Se prefieren especialmente carbonatos de Ca-Mg o de Mg tales como dolomita, huntita, hidromagnesita o magnesita. Las partículas de material de relleno presentan, por regla general, un tamaño de partícula superior a 1  $\mu\text{m}$ . Son adecuados tamaños de partícula de al menos 1 a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 2 a  $\mu\text{m}$ .

A continuación puede prescindirse de agitación o dispersión intensiva de la mezcla. Preferentemente, en este caso pueden emplearse unidades de dispersión conocidas por el experto tales como disolvedores o también diversos tipos de construcción de dispersadores en línea. La intensidad y el tiempo de la dispersión varían en función de los materiales de relleno y pigmentos usados y corresponde a los ajustes que se usan también en la producción de pinturas de dispersión. El experto en la materia conoce procesos de este tipo.

A continuación se añade a la suspensión un compuesto de carbonato básico, por ejemplo carbonato de sodio. La cantidad del compuesto de carbonato básico añadido se mide de modo que el valor de pH de la suspensión aumenta hasta  $>8$ , preferentemente  $>8,5$  y el carbonato de calcio disuelto precipita de nuevo.

Como alternativa, en lugar de la adición del compuesto de carbonato básico, el valor de pH de la suspensión puede ajustarse mediante la adición de un compuesto básico a más de 8 preferentemente  $>8,5$  e introducirse a continuación gas dióxido de carbono, con lo que precipita carbonato de calcio. Tal como se describe anteriormente, también en este caso ha de prestarse atención al mezclado intensivo de la suspensión durante la precipitación.

Por último, las partículas de pigmento compuesto se separan por filtración de la suspensión, se lavan y se secan.

En una segunda realización de la invención, las partículas de pigmento compuesto se producen según el siguiente procedimiento: en una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio, que puede presentar un valor de pH alcalino, se añade como primer componente de reacción un compuesto de carbonato básico, por ejemplo carbonato de sodio. A continuación se añade al menos un material de relleno inorgánico a la suspensión. Los materiales de relleno adecuados ya se han enumerado anteriormente. A continuación se añade como segundo componente de reacción una fuente de calcio soluble y en caso necesario, un compuesto que reacciona de manera básica, de modo que se ajusta un valor de pH de  $>8$ , preferentemente  $>8,5$  en la suspensión. Como fuente de calcio soluble se tienen en cuenta por ejemplo  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Como alternativa puede usarse una fuente de calcio soluble, por ejemplo  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  también como primer componente de reacción, ajustándose el valor de pH de la suspensión a  $>8$ , preferentemente  $>8,5$ . Como segundo componente de reacción se añadiría entonces la fuente de carbonato en forma de un compuesto de carbonato básico o en forma de gas  $\text{CO}_2$  junto con un compuesto básico.

Tal como se describe anteriormente, puede prescindirse de un mezclado intensivo de la suspensión durante la precipitación. Por último, las partículas de pigmento compuesto se separan por filtración de la suspensión, se lavan y se secan.

De acuerdo con la invención, la cantidad de la fuente de calcio soluble añadida asciende a menos del 30 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso calculado como  $\text{CaCO}_3$  y con respecto a partículas de pigmento compuesto. Preferentemente, las partículas de pigmento compuesto contienen como máximo el 70 % en peso de  $\text{TiO}_2$ , en particular como máximo el 50 % en peso de  $\text{TiO}_2$  y en particular preferentemente como máximo el 30 % en peso de  $\text{TiO}_2$ .

En función de la calidad deseada de la pintura o barniz producido con las partículas de pigmento compuesto puede optimizarse la efectividad del dióxido de titanio. Mediante el ahorro de pigmento, conseguido mediante el aprovechamiento más efectivo en las partículas de pigmento compuesto, resulta una ventaja económica en comparación con el uso separado de extendedor y pigmento. El uso de las partículas de pigmento compuesto producidas de acuerdo con la invención en el sistema de usuario permite un ahorro de pigmento de hasta el 30 %, preferentemente del 15 al 30 %, con, por lo demás, propiedades ópticas iguales.

El  $\text{TiO}_2$  necesario en el sistema de usuario puede añadirse o bien como combinación de pigmento compuesto de acuerdo con la invención y  $\text{TiO}_2$  puro o en el intercambio completo solo en forma del pigmento compuesto de acuerdo con la invención.

Una ventaja adicional se basa en que el  $\text{TiO}_2$  se encuentra ya bien distribuido sobre la partícula de pigmento compuesto y con ello puede ahorrarse energía para la dispersión en el sistema de laca. Las partículas gruesas de

extendedor y de pigmento compuesto necesitan menos energía de dispersión y de molienda y menores cantidades de agentes de dispersión. De esta manera, mediante el uso de los materiales compuestos resulta una ventaja adicional para los fabricantes de barnices.

5 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención pueden tratarse adicionalmente con ácido fosfórico o silicato de sodio, mediante lo cual se consigue una resistencia a ácido mejorada del producto. Además es posible tratar las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención con los compuestos inorgánicos, que se emplean habitualmente en la producción dióxido de titanio. El experto en la materia conoce los compuestos correspondientes y modos de proceder.

10 En una realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse adicionalmente aditivos orgánicos al dispositivo de mezclado, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 30 % en peso preferentemente del 0,5 al 10 % en peso con respecto a la mezcla de pigmento-extendedor. Los aditivos orgánicos pueden añadirse tanto en forma sólida como en forma líquida. Como aditivos orgánicos son adecuados, por un lado, aditivos cerosos habituales en el comercio con o sin funcionalización química adicional. Por otro lado, son adecuados aditivos de dispersión conocidos u otros adyuvantes habituales en la tecnología de barnices por ejemplo para reología, antiespumación, humedecimiento, etc.

15 Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención son en particular adecuadas para el uso en pinturas de dispersión de interiores y exteriores así como en otros sistemas de barniz de base acuosa. Estas pueden emplearse además en plásticos y material laminado.

### Ejemplos

20 La invención se describe de manera más precisa por medio de los siguientes Ejemplos, sin que por ello deba limitarse el alcance de la invención.

Para la producción de las partículas de pigmento compuesto se emplearon los siguientes componentes:

Pigmento:	cuerpo de base de dióxido de titanio no molido y no desclorado del proceso de cloruro
Extendedor 1:	Ultracarb 1250 de Minelco (mezcla de huntita-hidromagnesita)
Extendedor 2:	Omyacarb 5GU de Omya, (carbonato de calcio)
Aditivo:	Calgon N (hexametáfosfato de sodio)

25 Como ejemplos comparativos se emplearon los pigmentos de dióxido de titanio puros KRONOS 2190 o KRONOS 2310.

Las partículas de pigmento compuesto tenían la siguiente composición (en partes en masa):

	Pigmento	Extendedor 1	Extendedor 2	Aditivo
Ejemplo 1	30	60	10	0,5
Ejemplo 2	30	50	20	0,5
Ejemplo 3	30	40	30	0,5
Ejemplos comparativos	100			

Las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención (Ejemplo 1, 2, 3) se produjeron de la siguiente manera:

30 Se dispusieron 425 g de una suspensión acuosa de partículas de cuerpo de base de dióxido de titanio no molidas, no descloradas con una concentración de sólidos del 42,3 % en peso de TiO<sub>2</sub> y un valor de pH de 3,7 en un recipiente adecuado. Con agitación, se agregaron a continuación 180 g de Omyacarb 5GU (carbonato de calcio) así como 150 g de agua. Esta suspensión se ajustó mediante adición lenta de, en total, 430 ml de HCl (al 25 %) a un valor de pH de aproximadamente 4,3 y se agitó durante aproximadamente 30 min a este valor de pH. A continuación  
 35 tuvo lugar la adición del aditivo (0,5 % en peso con respecto al sólido total inclusive todos los materiales de relleno). A esta suspensión se añadieron ahora con agitación intensiva 240 g de Ultracarb 1250 (mezcla de huntita-hidromagnesita) y se dispersó a continuación a aproximadamente 4000 rpm con un disco dentado adecuado durante aproximadamente 30 minutos. Después de la dispersión se añadieron a un valor de pH de aproximadamente 8,5, con agitación, 1050 ml de una solución al 20 % de carbonato de sodio y el carbonato de calcio precipitó de nuevo. A

continuación se filtró la suspensión, se lavó con aproximadamente 5 l de agua desionizada y se secó durante aproximadamente 16 h a 120 °C en la estufa de secado.

5 La Figura 1 muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido del pigmento compuesto de acuerdo con la invención con la composición del Ejemplo 3. Las partículas isométricas son dióxido de titanio, las partículas en forma de placa de diferente tamaño son el material de relleno, los agregados cristalinos finos son carbonato de calcio precipitado.

Las partículas de pigmento compuesto y los pigmentos de TiO<sub>2</sub> comerciales KRONOS 2190 (Ejemplo comparativo 1) y KRONOS 2310 (Ejemplo comparativo 2) se examinaron en cuanto a su claridad (PLV L\*) y el tono de color amarillo (PLV b\*). Los resultados de medición están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades ópticas de las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención

	PLV (Valor L*)	PLV (Valor b*)
Ejemplo 1	98,4	0,84
Ejemplo 2	98,5	1,07
Ejemplo 3	98,5	1,10
Ejemplo comparativo 1	98,0	1,13
Ejemplo comparativo 2	98,7	0,43

10

A continuación se incorporaron las partículas de pigmento compuesto en una pintura de dispersión de interiores con la formulación indicada en la Tabla 2, sustituyéndose el pigmento de TiO<sub>2</sub> en cada caso en un 20 % en peso (con respecto a pigmento de TiO<sub>2</sub>) por las partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención. La concentración de volumen de pigmento (PVK) de la pintura de dispersión de interiores asciende al 78 %. Como comparación se produjo la pintura de dispersión de interiores también con el pigmento de TiO<sub>2</sub> comercial KRONOS 2190 (Ejemplo comparativo 1) así como con el pigmento de TiO<sub>2</sub> comercial KRONOS 2310 (Ejemplo comparativo 2).

15

Tabla 2: Formulación de la pintura de dispersión de interiores blanca (pintura de prueba)

Agua	27,45 % en peso
Calgon N neu (agente dispersante)	0,05 % en peso
Dispex N 40 (agente dispersante)	0,30 % en peso
Agitan 315 (antiespumante)	0,20 % en peso
Acticid MBS (alguicida/fungicida)	0,40 % en peso
Pigmento de TiO <sub>2</sub> (KRONOS 2190)	22,00 % en peso
Steamat (material de relleno)	7,00 % en peso
Socal P <sub>2</sub> (material de relleno)	2,00 % en peso
Omyacarb 2-GU (material de relleno)	11,80 % en peso
Omyacarb 5-GU (material de relleno)	15,50 % en peso
Celite 281 SS (material de relleno)	2,00 % en peso
Tilose MH 30000 YG8 (celulosa)	0,30 % en peso
Mowilith LDM 1871 (aglutinante)	11,00 % en peso

La pintura de prueba se examinó en cuanto a la relación de contraste (KV). Los resultados de medición están resumidos en la Tabla 3.

20

Tabla 3: Pintura de dispersión de interiores blanca

	Relación de contraste (valor medio 80-125 µm)	TiO <sub>2</sub> -Pigmentgehalt [% en peso]
Ejemplo 1	97,6	17,6
Ejemplo 2	97,5	17,6
Ejemplo 3	97,2	17,6
Ejemplo comparativo 1	97,6	22,0
Ejemplo comparativo 2	96,8	22,0

## Métodos de prueba

5 La claridad (L\*) y el tono de color (b\*) de las partículas de pigmento compuesto y de los pigmentos puros se determinaron en una pieza prensada de polvo correspondiente (prueba de PLV) con un colorímetro HUNTERLAB Tristimulus según las siguientes instrucciones:

10 El polvo de pigmento se muele antes de la producción de la pieza prensada. Se añaden 100 g del polvo para ello a una mezcladora comercialmente disponible (fabricante: Braun, modelo: MX 2050) y se molió 12 veces durante 5 s. Entre cada etapa de molienda se abre la mezcladora y se entremezcla de nuevo el polvo. Para la producción de la pieza prensada de polvo se coloca sobre una placa de base con una depresión circular, una hoja de papel blanco mate por ambos lados y se presiona con la prensa un anillo de metal (altura 4 cm, diámetro 2,4 cm) en la depresión. Se añaden aproximadamente 25 g del polvo molido con ligera sacudida y golpeo en el anillo de metal. Con una presión de 2 - 3 kN se comprime el polvo. El proceso de prensado se repite una segunda vez hasta alcanzar la presión de servicio pretendida de 15 kN. Al girar y tirar con cuidado del anillo de metal se separa este de la placa de base. Se retira el papel ente la placa de base y el anillo. En el anillo se encuentra ahora la pieza prensada, que se usa para el proceso de medición en el colorímetro HUNTERLAB. Los valores de medición L\* y b\* se leen directamente en el colorímetro.

20 Para determinar la relación de contraste se extendió la pintura de dispersión de interiores blanca producida según las instrucciones de formulación (pintura de prueba) con rasquetas ranuradas (80 - 125 µm) por medio de un aparato de extensión de película automático con una velocidad de 12,5 mm/s sobre tarjetas de contraste Morest. A continuación se midieron los valores tricromáticos Y a través del fondo negro (Y<sub>(negro)</sub>) e Y a través del fondo blanco (Y<sub>(blanco)</sub>) tres veces en cada caso con el fotómetro espectral Color-view. La relación de contraste se calculó según la siguiente fórmula:

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

## 25 Conclusión

El uso de partículas de pigmento compuesto de acuerdo con la invención de extendedor y pigmento de dióxido de titanio permite, según la combinación seleccionada, ahorros de pigmento sin o con solo pequeñas pérdidas de las propiedades ópticas. Como alternativa, con un contenido en pigmento igual pueden conseguirse también mejores valores en particular en la capacidad blanqueadora.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Pigmento compuesto que contiene dióxido de titanio y carbonato que contiene:
  - partículas de dióxido de titanio,
  - al menos un material de relleno inorgánico seleccionado del grupo carbonatos de calcio-magnesio y carbonatos de magnesio, fosfatos naturales, hidróxidos, perlita y harina de vidrio así como
  - carbonato de calcio, que está presente en una cantidad inferior al 30 % en peso con respecto a pigmento compuesto y que está precipitado al menos en parte *in situ*.
2. Pigmento compuesto según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de dióxido de titanio son partículas de pigmento de dióxido de titanio tratadas en superficie o no tratadas.
3. Pigmento compuesto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el material de relleno inorgánico se selecciona del grupo dolomita, huntita, magnesita e hidromagnesita.
4. Pigmento compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas de pigmento compuesto se tratan por último con ácido fosfórico o silicato de sodio.
5. Procedimiento para la producción de partículas de pigmento compuesto que contienen dióxido de titanio y carbonato con el uso de los componentes dióxido de titanio, al menos un material de relleno inorgánico así como fuente de calcio y fuente de carbonato solubles como dos componentes de reacción, empleándose como fuente de carbonato un compuesto de carbonato básico, que comprende las siguientes etapas:
  - a) preparar una suspensión acuosa con partículas de dióxido de titanio, al menos una partícula de material de relleno inorgánico seleccionada del grupo carbonatos de calcio-magnesio y carbonatos de magnesio, fosfatos naturales, hidróxidos, perlita y harina de vidrio y un componente de reacción,
  - b) añadir el segundo componente de reacción y ajustar el valor de pH de la suspensión a >8, preferentemente >8,5,
  - c) separar las partículas de pigmento compuesto de la suspensión, ascendiendo la cantidad de la fuente de calcio soluble añadida a menos del 30 % en peso calculado como  $\text{CaCO}_3$  con respecto a pigmento compuesto.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que
  - la etapa a) comprende las siguientes etapas:
    - proporcionar una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio,
    - añadir carbonato de calcio y dado el caso al menos un compuesto que reacciona ácido, ajustándose en la suspensión un valor de pH de <5, preferentemente <4,3,
    - añadir al menos un material de relleno y
  - en la etapa b) se añade una fuente de carbonato.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que como fuente de calcio soluble se emplea  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
8. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que en la etapa a) como fuente de calcio soluble se emplea  $\text{CaCO}_3$  y el valor de pH de la suspensión se ajusta a <5, preferentemente <4,3.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que como partículas de dióxido de titanio se emplean partículas de pigmento de dióxido de titanio tratadas en superficie o no tratadas.
10. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el material de relleno inorgánico se selecciona del grupo dolomita, huntita, magnesita e hidromagnesita.
11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que el compuesto que reacciona ácido se selecciona del grupo ácido clorhídrico y ácido nítrico así como cloruro de titanilo, ácido clorhídrico y ácido hipocloroso, que aparecen en el procedimiento de cloruro para la producción de dióxido de titanio.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado por que las partículas de pigmento compuesto se tratan adicionalmente con ácido fosfórico o silicato de sodio.
13. Uso de las partículas de pigmento compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 en materiales laminados, recubrimientos y plásticos.

