

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 648**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

B01J 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2017 PCT/EP2017/000015**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.07.2017 WO17118608**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2017 E 17708158 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3400263**

54 Título: **Método para revestir la superficie de un sustrato**

30 Prioridad:

08.01.2016 EP 16000024

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

24.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BEYER, NORBERT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 795 648 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

Método para revestir la superficie de un sustrato

5 Campo de la Invención

La invención se refiere a un método para revestir la superficie de un sustrato, tal como partículas inorgánicas, con un óxido metálico, donde se logra una reducida área superficial específica relativa a la masa del revestimiento de óxido metálico. En particular, la invención se refiere al revestimiento superficial de partículas de pigmento de dióxido de titanio con óxido de aluminio.

10

Antecedentes tecnológicos de la Invención

A menudo se revisten superficialmente partículas inorgánicas, en particular partículas de pigmento inorgánico, para modificar ciertas propiedades tales como la resistencia a la abrasión, la carga superficial, las propiedades de dispersión y también la resistencia a los ácidos y la estabilidad frente a la luz. Así, el documento US 2.885.366 describe la aplicación de un revestimiento denso de dióxido de silicio a partículas de sustrato, tales como polvo de níquel o de hierro, fibras de vidrio o dióxido de titanio. Los documentos EP 0 130 272 A1 y US Re 27.818 describen el revestimiento de pigmentos de color y blancos con distintos óxidos e hidróxidos, con el fin de ajustar las propiedades de los pigmentos así obtenidos.

15

20

En el curso de su método de producción también se revisten pigmentos de dióxido de titanio, en especial, con compuestos de aluminio difícilmente solubles, principalmente con compuestos de óxido de aluminio anhidros y/o acuosos. De esta manera se aumenta la compatibilidad de los pigmentos con los restantes componentes de los sistemas de usuario, por ejemplo en revestimientos, es decir, se mejoran las propiedades típicas del pigmento blanco tales como la dispersabilidad, la capacidad de aclarado o la opacidad.

25

La persona experta conoce de la bibliografía de patentes distintos métodos para precipitar óxido/hidróxido de aluminio. El documento US 6.616.746 B2 se refiere a un método para precipitar óxido de aluminio a un pH variable, en el cual se emplea una suspensión acuosa de dióxido de titanio con pH alcalino, después se carga primeramente aluminato de sodio y luego se añade ácido sulfúrico hasta que se alcanza pH 5.

30

El documento US Re 27.818 describe un procedimiento similar en el cual primeramente se carga sulfato de aluminio. Después, con una base u otra sustancia de reacción alcalina se ajusta un pH neutro y se precipita en paralelo el óxido de aluminio.

35

Sin embargo, generalmente se precipita el óxido de aluminio a un pH constante. Así, se añaden a la suspensión, a un pH constante, un compuesto alcalino de aluminio soluble en agua y un compuesto ácido, tal como un ácido o un compuesto ácido de aluminio soluble en agua, y se precipita óxido de aluminio. Como alternativa, también se puede emplear un compuesto ácido de aluminio soluble en agua y un compuesto alcalino, tal como una base o un compuesto alcalino de aluminio soluble en agua, para precipitar el óxido de aluminio. Estas variantes del método están descritas, por ejemplo, en los documentos EP 1 603 978 B1 y EP 1 989 264 B1. En los documentos GB 1 560 944 A, WO2014/078046 A, EP2 942 328 A y DE103 32 650 A se describen más procesos alternativos.

40

45

Sin embargo, los métodos conocidos para revestir con óxido/hidróxido de aluminio la superficie de pigmentos de dióxido de titanio conducen a otras modificaciones de la superficie de la partícula, por ejemplo un incremento del área superficial específica relativa a la masa, que se puede determinar según BET, o un desplazamiento del punto isoeléctrico. En el campo de los revestimientos, la superficie adicional lleva en consecuencia a una mayor necesidad de aditivos, tales como dispersantes y aglutinantes. Esto resulta inconveniente debido al coste adicional de la formulación y a la limitación de los grados de libertad para optimizar la formulación.

50

Por lo tanto, se necesita en la técnica un método mediante el cual se pueda aplicar una cantidad deseada de óxido de aluminio y, no obstante, se puedan controlar de manera más independiente propiedades tales como el área superficial específica y la posición del punto isoeléctrico. Además, se necesitan sistemas de revestimiento con una menor proporción de dispersante y de aglutinante.

55

Problema y breve descripción de la Invención

El problema que sirve de base a la invención radica en proporcionar un método para revestir con un óxido metálico la superficie de un sustrato, en especial de partículas inorgánicas, mediante el cual se genere una menor área superficial específica relativa a la masa, en comparación con los métodos de la técnica anterior.

60

Este problema se resuelve mediante un método para reducir el área superficial específica relativa a la masa de un revestimiento que contiene óxido metálico sobre un sustrato, donde se precipitan los óxidos metálicos desde una solución acuosa que contiene iones metálicos y aniones polivalentes al aumentar hasta al menos 3 la relación molar de aniones con respecto a iones metálicos en la solución.

65

En las reivindicaciones dependientes se consignan otras realizaciones ventajosas de la invención.

Descripción de la Invención

Se entenderá que todos los valores que se describen en lo que sigue relativos al tamaño en μm , etc., a la concentración en % en peso o en % en volumen, al pH, etc., incluyen todos los valores comprendidos en el intervalo de los errores de medida, como es sabido para la persona experta.

5 En la presente memoria, "óxido metálico" se refiere tanto al óxido metálico puro como a todas las correspondientes fases de óxido metálico que contienen hidróxido o agua.

10 La precipitación de óxidos metálicos, tales como el óxido de aluminio, a partir de distintos compuestos precursores solubles en agua discurre generalmente de manera espontánea y completa. En particular, cuando se preparan pigmentos de dióxido de titanio, los compuestos de óxido metálico cargados de agua inicialmente precipitados son deshidratados en el curso de los pasos de procesamiento posteriores, tales como el secado de la pasta de filtración de la suspensión y su molienda, y se aproximan estequiométricamente al óxido metálico anhidro.

15 Estudios comprendidos en el alcance de la presente invención han demostrado que algunas propiedades superficiales del óxido metálico precipitado, tales como el área superficial específica o el punto isoeléctrico (PIE), se ven influenciadas por la presencia de aniones polivalentes en la suspensión durante la precipitación. Los aniones adecuados incluyen, sin limitación, sulfato, fosfato, citrato, ascorbato, isoascorbato y oxalato. A estos aniones polivalentes empleados conforme a la invención también se les denomina, en lo que sigue, "aditivos de precipitación". En particular, se pueden controlar las propiedades del óxido metálico precipitado a través de las proporciones cuantitativas de los aniones presentes en la suspensión con respecto a los iones metálicos a precipitar según la invención.

25 Sin quedar vinculados por la teoría, se supone que los aniones actúan como ligandos quelantes de una manera dependiente de la concentración y que, por ello, la precipitación del óxido metálico transcurre a través de la estabilización de cúmulos polinucleares como productos intermedios de la condensación. Así, la condensación final para dar el óxido metálico deseado podría transcurrir más frecuentemente, por término medio, sobre la superficie del sustrato (por ejemplo, la superficie de la partícula) que en la fase líquida en la cual el sustrato está flotando (por ejemplo, en forma de partículas dispersas), migrando solo posteriormente el óxido hacia el sustrato o la superficie de la partícula. De esta manera se consigue, para la misma composición, una superficie mejorada de la capa de óxido metálico, con una menor área superficial específica relativa a la masa en la superficie. Al mismo tiempo, el pH del punto isoeléctrico (PIE) de la superficie de sustrato revestido con óxido metálico se desplaza hacia el PIE del óxido metálico puro.

35 El método según la invención se puede aplicar en la precipitación de cualquier óxido metálico sobre una superficie de sustrato, desde una solución acuosa. Son particularmente adecuados los óxidos metálicos de aluminio, de circonio y de silicio. Los aniones polivalentes adecuados incluyen, sin limitación, sulfato, fosfato, citrato, ascorbato, isoascorbato y oxalato.

40 Preferiblemente, el sustrato es una partícula inorgánica. Las partículas inorgánicas adecuadas pueden ser pigmentos inorgánicos seleccionados del grupo consistente en pigmentos blancos, tales como dióxido de titanio (C.I. Pigment White 6), blanco de cinc, óxido de cinc emplomado; sulfuro de cinc, litopón; pigmentos negros, tales como negro de óxido de hierro (C.I. Pigment Black 11), negro de hierro-manganeso, negro de espinela (C.I. Pigment Black 27); negro de carbono (C.I. Pigment Black 7); pigmentos de color, tales como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo; verde de cromo (C.I. Pigment Green 48); verde de cobalto (C.I. Pigment Green 50); verde de ultramar; azul de cobalto (C.I. Pigment Blue 28 y 36; C.I. Pigment Blue 72); azul de ultramar; azul de manganeso; violeta de ultramar; violeta de cobalto y manganeso; rojo de óxido de hierro (C.I. Pigment Red 101); sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigment Red 108); sulfuro de cerio (C.I. Pigment Red 265); rojo de molibdato (C.I. Pigment Red 104); rojo de ultramar; marrón de óxido de hierro (C.I. Pigment Brown 6 y 7), marrón mixto, fases de espinela y de corindón (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 y 40), amarillo de cromo-titanio (C.I. Pigment Brown 24), anaranjado de cromo; sulfuro de cerio (C.I. Pigment Orange 75); amarillo de óxido de hierro (C.I. Pigment Yellow 42); amarillo de níquel-titanio (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 y 189); amarillo de cromo-titanio; fases de espinela (C.I. Pigment Yellow 119); sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio y cinc (C.I. Pigment Yellow 37 y 35); amarillo de cromo (C.I. Pigment Yellow 34) y vanadato de bismuto (C.I. Pigment Yellow 184).

Además, también se pueden emplear como sustrato pigmentos inorgánicos empleados convencionalmente como cargas, tales como sulfuro de cinc, creta natural y precipitada y sulfato de bario.

60 Preferiblemente, el pigmento inorgánico se selecciona del grupo consistente en carbonato de magnesio, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cinc, huntita, blanco de plomo, litopón, cristobalita, arcilla de China y sus mezclas. De todos los sustratos descritos en la presente memoria, el dióxido de titanio es el más preferido debido a sus propiedades de pigmento y a su elevada dureza de Mohs. El dióxido de titanio puede presentarse en las estructuras cristalinas de rutilo, anatasa o brookita, generalmente en las estructuras cristalinas de rutilo o anatasa. El rutilo es particularmente adecuado debido a su menor actividad catalítica fotolítica en comparación con la anatasa.

En una realización particular, la invención parte de una suspensión acuosa de partículas inorgánicas con un diámetro de partícula preferido <1 mm. Preferiblemente, estas partículas tienen tamaños de 0,1 a 5 μm , más preferiblemente de 0,2 a 0,4 μm . La suspensión tiene preferiblemente un contenido de sólidos de aproximadamente 200 a 800 g/L, en especial de 300 a 500 g/L. Pueden estar contenidos opcionalmente dispersantes habituales.

Antes del revestimiento superficial conforme a la invención, se pueden haber aplicado a la superficie de la partícula, opcionalmente en mezcla y/o coprecipitación, una o varias capas de otros óxidos inorgánicos, tales como SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , etc.

Se añaden a la suspensión los iones metálicos seleccionados y los aniones seleccionados. Los iones metálicos seleccionados son añadidos preferiblemente en forma de la solución acuosa de un compuesto precursor del óxido metálico a precipitar. Los aniones se añaden, o bien en forma de una solución acuosa de una sal correspondiente y/o en forma de un ácido correspondiente. Además, pueden estar contenidos ya en el compuesto precursor del óxido metálico. En la técnica anterior se conocen compuestos adecuados. Especialmente en el caso del tratamiento superficial del dióxido de titanio, en el método según la invención se pueden emplear los compuestos comúnmente utilizados.

Por ejemplo, cuando se precipita óxido de aluminio en presencia de iones sulfato, se puede emplear como compuesto precursor del óxido de aluminio una solución de sulfato de aluminio o una solución de aluminato de sodio. Los compuestos adecuados con los que se puede alcanzar la concentración de anión en la suspensión conforme se requiere según la invención incluyen, por ejemplo, sulfatos solubles, tales como sulfato de aluminio, sulfato de sodio y ácido sulfúrico.

La ejecución real de la precipitación, incluido el control del pH, se lleva a cabo conforme a procedimientos habituales que están bien establecidos.

Según la invención son adecuados como aniones polivalentes sulfato, fosfato, citrato, ascorbato, isoascorbato y oxalato, por ejemplo. Preferiblemente se utiliza sulfato. Los óxidos metálicos a precipitar son preferiblemente óxidos de aluminio, de circonio y de silicio. En una realización particular se precipita el óxido de aluminio sobre la superficie de partículas de dióxido de titanio en presencia de iones sulfato.

En principio, es conocido a partir de la técnica anterior precipitar óxido de aluminio en presencia de iones sulfato durante el tratamiento superficial de partículas de pigmento de dióxido de titanio. En los métodos conocidos, sin embargo, cuando se emplea sulfato de aluminio como compuesto precursor y, por ejemplo, se utiliza NaOH para el control del pH, la relación molar de iones sulfato presentes durante la reacción es menor que 3, basada en el Al_2O_3 . No se sabía hasta ahora que, a través de la relación molar de iones sulfato con respecto a iones de aluminio en la suspensión durante la precipitación, se puede controlar el área superficial específica (BET) del óxido de aluminio precipitado y, por lo tanto, el área superficial específica de las partículas de dióxido de titanio tratadas superficialmente.

Preferiblemente, por lo tanto, se precipitan los óxidos metálicos desde la solución acuosa al aumentar la relación molar de aniones con respecto a iones metálicos al intervalo de 3 a 8, más preferiblemente al intervalo de 3,2 a 6, aún más preferiblemente de 3,5 a 5 y lo más preferiblemente hasta 4,2.

Además, la invención enseña que se puede desplazar selectivamente el punto isoeléctrico (PIE) de las partículas mientras la composición permanece, por lo demás, casi inalterada. Por ejemplo, el PIE de pigmentos de dióxido de titanio revestidos con óxido de aluminio se desplaza a valores superiores al aumentar la relación molar $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, con la ventaja de que las partículas de pigmento dispersadas en materiales de revestimiento habituales experimentan una estabilización electrostática mejorada.

Ejemplos

Se describe con mayor detalle la invención por medio de los siguientes ejemplos, sin pretender limitar con ello el alcance de la invención.

Ejemplo A1

Se molió con arena una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio obtenidas por el método del sulfato, con una concentración de 0,45 kg de dióxido de titanio por litro, luego se diluyó hasta una concentración de 0,35 kg de dióxido de titanio por litro, se controló la temperatura a 60 °C y se ajustó con NaOH un pH de aproximadamente 10. Después se añadió, en el transcurso de 30 minutos, una solución acuosa de sulfato de aluminio (concentración 107 g/L, calculada como Al_2O_3) en una cantidad de 2,7% en peso, calculada como Al_2O_3 y basada en el TiO_2 . A continuación se añadió NaOH al 30 %, en el transcurso de 45 minutos y con agitación, en una cantidad tal que se obtuvo un pH de aproximadamente 4. Tras otros 120 minutos de agitación, se ajustó con NaOH un pH de 7,6.

Después se separaron las partículas de la suspensión, se lavaron, se secaron a 160 °C, se micronizaron mediante molienda con vapor y se determinó el área superficial específica (BET) y el punto isoeléctrico (PIE) en función del pH. En la Tabla 1 se exponen los valores medidos.

Ejemplo A2

Igual que el Ejemplo A1, salvo por que después de dicho control de temperatura a 60 °C y ajuste del pH a 10 se añadieron adicionalmente en la carga 0,5 moles de Na₂SO₄ por kg de dióxido de titanio.

5

Tabla 1

Ejemplo	SO ₄ /Al ₂ O ₃ (proporciones molares)	BET (m ² /g)	PIE (pH)
A1	3	9,3	8,5
A2	5	9,0	8,5

Ejemplo B1

Se inicia el método con una suspensión de dióxido de titanio preparada, molida con arena y ajustada a pH 10 de igual manera que en el Ejemplo A1. Después se añadieron en paralelo soluciones acuosas de sulfato de aluminio (concentración 107 g/L, calculada como Al₂O₃) e hidróxido de sodio, con agitación y en el transcurso de 90 minutos, en cantidades tales que se obtuvo un pH constante de aproximadamente 4 (tratamiento a pH fijo). Tras otro período de agitación de 120 minutos, se ajustó el pH a 7,6 como antes.

15

Luego se separaron las partículas de la suspensión, se lavaron, se secaron a 160 °C, se micronizaron mediante molienda con vapor y se determinó el área superficial específica (BET) y el punto isoeléctrico (PIE) en función del pH. En la Tabla 2 se exponen los valores medidos.

Ejemplo B2

Igual que el Ejemplo B1, salvo por que después de dicho control de temperatura a 60 °C y ajuste del pH a 10 se añadieron adicionalmente 0,5 moles de Na₂SO₄ por kg de dióxido de titanio.

20

Tabla 2

25

Ejemplo	SO ₄ /Al ₂ O ₃ (proporciones molares)	BET (m ² /g)	PIE (pH)
B1	3	9,2	8,4
B2	5	8,7	8,5

Conclusión

Los ejemplos muestran que el hecho de aumentar la relación molar de los aniones (iones sulfato) con respecto a los iones metálicos (de aluminio) a precipitar en la solución conduce a una reducción del área superficial específica relativa a la masa (BET) de las partículas revestidas y, por lo tanto, a un revestimiento más compacto. Esto también se puede deducir de los valores del punto isoeléctrico (PIE) determinados. A medida que aumenta la relación molar SO₄/Al₂O₃ y disminuyen los valores BET, el pH del punto isoeléctrico aumenta, aproximándose así al pH del punto isoeléctrico para una superficie de Al₂O₃ puro (pH aproximadamente 9). Valores inferiores a 9 permiten concluir que todavía quedan en la superficie de las partículas regiones con TiO₂ sin cubrir (PIE en un pH de aproximadamente 6).

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para reducir el área superficial específica relativa a la masa de un revestimiento que contiene óxido metálico sobre un sustrato, donde se precipitan los óxidos metálicos desde una solución acuosa que contiene iones metálicos y aniones polivalentes al aumentar hasta al menos 3 la relación molar de aniones con respecto a iones metálicos en la solución.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho sustrato es un pigmento inorgánico.
3. Método según la reivindicación 2, **caracterizado por que** dicho pigmento inorgánico es dióxido de titanio.
- 15 4. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** dicho óxido metálico precipitado se selecciona del grupo consistente en óxido de aluminio, óxido de circonio y óxido de silicio.
5. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** dichos aniones polivalentes se seleccionan del grupo consistente en sulfato, fosfato, citrato, ascorbato, isoascorbato y oxalato.
- 20 6. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** dicho óxido metálico es óxido de aluminio y dichos aniones son iones sulfato.
7. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se precipitan dichos óxidos metálicos desde la solución acuosa al aumentar la relación molar de aniones con respecto a iones metálicos preferiblemente al intervalo de 3 a 8, más preferiblemente al intervalo de 3,2 a 6, incluso más preferiblemente de 3,5 a 5 y lo más preferiblemente hasta 4,2.