

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
4. Oktober 2012 (04.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/130408 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C09C 1/36* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/001229

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. März 2012 (21.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2011 015 856.1 1. April 2011 (01.04.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **KRONOS INTERNATIONAL, INC.** [DE/DE];  
Peschstr. 5, 51373 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SIEKMAN, Janine**  
[DE/DE]; Combüchen 5, 51465 Bergisch Gladbach (DE).  
**JUERGENS, Volker** [DE/DE]; Heinsbergerstr. 44, 57399  
Kirchhundem (DE). **BLUEMEL, Siegfried** [DE/DE]; An  
der Deckersweide 24, 40883 Ratingen (DE). **BREYDER,**  
**Alexander** [DE/DE]; Frischenberg 29, 51379 Leverkusen  
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **KRONOS**  
**INTERNATIONAL, INC.**; Patente und Literatur,  
Peschstr. 5, 51373 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF A TITANIUM DIOXIDE PIGMENT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG EINES TITANDIOXID-PIGMENTS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the surface treatment of a titanium dioxide with aluminium phosphate and aqueous aluminium oxide, which results in pigments having improved greying stability and at the same time good brightness and opacity. The method is characterised in that, first of all, phosphoric acid is added to a TiO<sub>2</sub> suspension having a pH of at least 8, whereupon the pH drops to 3 or below. Subsequently an alkaline aluminium compound is added and the pH increases to at least 5 and thereafter an acid aluminium compound is added, the pH adjusting to 4.5 to 7. The pigment produced according to the method of the invention is excellently suitable for use in decorative paper.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Titandioxids mit Aluminiumphosphat und wasserhaltigem Aluminiumoxid, das zu Pigmenten mit verbesserter Vergrauungsstabilität bei gleichzeitig guter Helligkeit und Opazität führt. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in eine TiO<sub>2</sub>-Suspension mit einem pH-Wert von mindestens 8 zunächst Phosphorsäure gegeben wird, wobei der pH-Wert auf 3 oder darunter sinkt. Anschließend wird eine alkalische Aluminiumverbindung zugegeben, wobei der pH-Wert auf wenigstens 5 ansteigt und nachfolgend wird eine saure Aluminiumverbindung zugegeben, wobei sich der pH-Wert auf 4,5 bis 7 einstellt. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Pigment ist für den Einsatz in Dekorpapier hervorragend geeignet.



WO 2012/130408 A1

## Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Titandioxid-Pigments

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Titandioxid-Pigments, ein Titandioxid-Pigment mit hoher Lichtechtheit (Vergrauungsstabilität) und seine Verwendung bei der Herstellung von Dekorpapier.

### Technologischer Hintergrund der Erfindung

Dekorpapier ist ein Bestandteil eines dekorativen, duroplastischen Beschichtungswerkstoffes, der vorzugsweise zur Veredelung von Möbeloberflächen und für Laminat-Fußböden eingesetzt wird. Als Lamine werden Schichtpress-Stoffe bezeichnet, in denen beispielsweise mehrere imprägnierte, aufeinander geschichtete Papiere bzw. Papiere und Hartfaser- oder Holzspanplatten miteinander verpresst sind. Durch die Verwendung von speziellen Kunstharzen wird eine außerordentlich hohe Kratz-, Stoß-, Chemikalien- und Hitzebeständigkeit der Lamine erreicht.

Die Verwendung von Spezialpapieren (Dekorpapieren) ermöglicht die Herstellung dekorativer Oberflächen, wobei das Dekorpapier nicht nur als Deckpapier für z.B. unattraktive Holzwerkstoffoberflächen, sondern auch als Träger für das Kunstharz dient. Zu den Anforderungen, die an ein Dekorpapier gestellt werden, gehören u.a. Opazität (Deckvermögen), Lichtechtheit (Vergrauungsstabilität), Farbechtheit, Nassfestigkeit, Imprägnierbarkeit und Bedruckbarkeit.

Um die erforderliche Opazität des Dekorpapiers zu erzielen, ist ein Pigment auf Basis Titandioxid prinzipiell hervorragend geeignet. Bei der Papierherstellung wird in der Regel ein Titandioxid-Pigment bzw. eine Titandioxid-Pigment-Suspension mit einer Zellstoff-Suspension vermennt. Neben den Einsatzstoffen Pigment und Zellstoff kommen im Allgemeinen auch Hilfsstoffe wie z. B. Nassfestmittel und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe wie z. B. bestimmte Füllstoffe zum Einsatz. Die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten (Zellstoff, Pigment, Hilfs- und Zusatzstoffe, Wasser) untereinander tragen zur Papierbildung bei und bestimmen die Retention des Pigments. Unter Retention versteht man das Rückhaltevermögen aller anorganischen Stoffe im Papier bei der

Herstellung.

Für die Anwendung im Dekorpapier existiert eine Reihe von Titandioxid-Pigmenten. Zu den wichtigsten Eigenschaften gehört neben einer guten Helligkeit und Opazität die Lichtechtheit.

5 Bekanntermaßen ist Titandioxid photochemisch aktiv. Ein mit Titandioxid pigmentiertes Dekorpapier weist unter Einwirkung von UV-Strahlung in Gegenwart von Feuchte und Sauerstoff eine zunehmende Vergrauung auf. Unter Lichtechtheit versteht man vor allem die Beständigkeit der Lamine gegen Vergrauung unter Einwirkung von UV-Strahlung.

10 Zur Verbesserung der Lichtechtheit (Vergrauungsstabilität) von Dekorpapier wird das Titandioxidpigment üblicherweise mit Aluminiumverbindungen insbesondere mit Aluminiumphosphat beschichtet.

Beispielsweise offenbart die US 5,114,486 die Beschichtung mit Zink-/Aluminiumphosphat, um die Vergrauungsstabilität zu verbessern.

US 5,785,748 beschreibt ein Verfahren zur gleichmäßigen Beschichtung von Titandioxid mit Aluminiumphosphat, bei welchem eine Mischung aus konzentrierter Phosphorsäure und einer Aluminiumverbindung zu einer Titandioxidsuspension gegeben wird und  
20 Aluminiumphosphat bei einem pH-Wert von 3,5 oder mehr gefällt wird.

WO 2004/061013 A2 offenbart ein Titandioxidpigment mit guter Vergrauungsstabilität für den Einsatz in Dekorpapier, das mit einer Aluminiumphosphatbeschichtung versehen ist und das besonders günstige Oberflächeneigenschaften in Bezug auf isoelektrischen Punkt und  
25 Zetapotential aufweist. Die Aluminiumphosphatschicht wird bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von 7 aufgefällt.

In einer weiter entwickelten Form dieses Verfahrens gemäß DE 10 2006 045 244 A1 wird das beschichtete Pigment abschließend einer Wärmebehandlung unterzogen.

30 Gemäß DE 103 32 650 A1 kann ein Titandioxidpigment hoher Vergrauungsstabilität und gleichzeitig verbesserter Retention und Opazität hergestellt werden. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass eine Aluminium- und eine Phosphorkomponente bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von wenigstens 10 in eine Titandioxidsuspension gegeben werden und anschließend der pH-Wert auf unter 9 abgesenkt wird, um Aluminiumphosphat auszufällen.

### Aufgabenstellung und Kurzbeschreibung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem Titandioxidpigmente mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserter Vergrauungsstabilität bei gleichbleibend hoher Helligkeit und Opazität für den Einsatz in Dekorpapieren hergestellt werden können.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines nachbehandelten Titandioxid-Pigments gelöst, das folgende Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen einer wässrigen Suspension unbehandelter Titandioxid-Partikel mit einem pH-Wert von mindestens 8, bevorzugt mindestens 9,
- b) Zugabe von Phosphorsäure,
- c) Zugabe einer alkalischen Aluminiumverbindung,
- d) Zugabe einer sauren Aluminiumverbindung

Weitere vorteilhafte Verfahrensvarianten sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Nachbehandlungsverfahren für Titandioxid-Pigmente, das zu Pigmenten mit verbesserter Vergrauungsstabilität bei gleichbleibend hoher Helligkeit und Opazität führt, des weiteren ein Pigment mit diesen Eigenschaften und die Verwendung dieses Pigments bei der Dekorpapierherstellung.

### Beschreibung der Erfindung

Hier und im Folgenden sollen unter „Oxid“ auch die entsprechenden wasserhaltigen Oxide bzw. die Hydrate verstanden werden. Alle im Folgenden offenbarten Angaben bezüglich pH-Wert, Temperatur, Konzentration in Gew.-% oder Vol.-% usw. sind so zu verstehen, dass alle Werte, die im Bereich der dem Fachmann bekannten jeweiligen Messgenauigkeit liegen, mitumfasst sind. Die Angabe „signifikante Menge“ oder „signifikanter Anteil“ im Rahmen des vorliegenden Patents kennzeichnet die Mindestmenge einer Komponente, ab der die Eigenschaften der Mischung im Rahmen der Messgenauigkeit beeinflusst werden.

Die Erfindung geht von unbehandelten Titandioxid-Partikeln (Titandioxid-Grundkörper) aus, die nach dem Chloridverfahren oder nach dem Sulfatverfahren hergestellt wurden. Die Titandioxid-Partikel sind bevorzugt Aluminium-dotiert. Besonders geeignet sind nach dem Chloridverfahren hergestellte Aluminium-dotierte Titandioxid-Partikel. Die Höhe der Aluminiumdotierung liegt vorzugsweise bei 0,5 bis 2,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf der Titandioxid-Partikeloberfläche eine Schicht aus Aluminium-Phosphor-Verbindungen gegebenenfalls im Gemenge mit Aluminiumoxidhydrat abgeschieden. Die Zusammensetzung ist abhängig von den  
5 eingesetzten Mengen der Aluminium- und der Phosphorkomponente und der gegebenenfalls vorhandenen Menge an dotiertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Im Folgenden wird diese Schicht vereinfacht als Aluminiumoxidphosphat-Schicht bezeichnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht von einer wässrigen Suspension unbehandelter  
10 Titandioxidpartikel aus, wobei der pH-Wert auf mindestens 8, bevorzugt auf mindestens 9 eingestellt ist (Schritt a). In einer Ausführung des Verfahrens ist die Suspension zuvor einer Nassvermahlung in einer Rührwerksmühle unterzogen worden, wobei die in der betrieblichen Praxis bekannten Mahlkörper wie Sand oder Zirkonoxid verwendet werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Temperatur von unter 80 °C, bevorzugt bei 45  
15 bis 65 °C, insbesondere bei 55 bis 65 °C durchgeführt.

Nachfolgend wird in einem Schritt b) Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) zugegeben, wobei sich der pH-Wert bevorzugt auf 3 oder weniger absenkt, insbesondere auf etwa 2 oder darunter. Die Phosphorsäure weist bevorzugt eine Konzentration von etwa 75% auf.

Optional kann vor oder während der Phosphorsäure-Zugabe eine alkalische oder eine saure  
20 Aluminiumkomponente in die Suspension gegeben werden, beispielsweise Natriumaluminat bzw. Aluminiumsulfat, wobei der pH-Wert am Ende von Schritt b) bevorzugt bei 3 oder darunter, insbesondere bei etwa 2 oder darunter liegt.

Es hat sich herausgestellt, dass am Ende von Schritt b) von unbehandelten Aluminium-dotierten Titandioxid-Partikeln ein Teil des Aluminiums gelöst wurde. Beispielsweise ist bei  
25 einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Grundkörpers von 1,4 Gew.-% am Ende von Schritt b) (bei einem pH-Wert von etwa 2) eine Menge von etwa 0,2 Gew.-% Aluminium gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelöst:

In einem Schritt c) wird anschließend eine alkalische Aluminiumkomponente in die Suspension gegeben, bevorzugt Natriumaluminat. Der pH-Wert am Ende von Schritt c)  
30 beträgt bevorzugt mindestens 5, insbesondere mindestens 7.

Anschließend wird in einem Schritt d) eine saure Aluminiumkomponente zugegeben, wobei sich ein pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 7, bevorzugt im Bereich von 5 bis 6 einstellt.

In einer besonderen Ausführung des Verfahrens wird in einem Schritt e) eine weitere  
35 Aluminiumoxidschicht auf die Titandioxidpartikel aufgebracht, beispielsweise durch parallele Zugabe von Natriumaluminat und Aluminiumsulfat bei einem festem pH-Wert von etwa 5

(sogenanntes „fixed pH“-Verfahren).

Nach Bedarf erfolgt abschließend in einem Schritt f) eine pH-Wert-Einstellung auf etwa 6 bis 7.

5

Die in Schritt b) eingesetzte Menge Phosphorsäure beträgt bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 3,5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 2,0 bis 3,0 Gew.-% gerechnet als  $P_2O_5$  und bezogen auf  $TiO_2$ .

Die Gesamtmenge der in Schritt c) und d) zugegebenen Aluminiumverbindungen beträgt  
10 bevorzugt 2,5 bis 4,0 Gew.-% gerechnet als  $Al_2O_3$  und bezogen auf  $TiO_2$ . Auf diese Menge ist auch die optional vor oder während Schritt b) zugegebene alkalische oder saure Aluminiumverbindung anzurechnen.

Die Gesamtmenge der in Schritt b) bis Schritt e) zugegebenen Aluminiumverbindungen beträgt bevorzugt 3,0 bis 7,0 Gew.-%, insbesondere 4,0 bis 6,0 Gew.-% gerechnet als  $Al_2O_3$   
15 und bezogen auf  $TiO_2$ .

Das nachbehandelte  $TiO_2$ -Pigment wird durch dem Fachmann bekannte Methoden der Filtration von der Suspension abgetrennt und der entstandene Filterkuchen gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Restfeuchte des Filterkuchens um etwa 10% gesenkt werden kann. Beispielsweise weist der Filterkuchen bei den bekannten Nachbehandlungsverfahren (z.B. DE 103 32 650 A1) eine Restfeuchte von mindestens 58 Gew.-% auf (Moore-Filtration), während mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sich bevorzugt Restfeuchten von 52 Gew.-% und weniger erreichen lassen.  
25 Hierdurch ergibt sich ein signifikanter wirtschaftlicher Vorteil, da in dem nachfolgenden Trocknungsschritt weniger Wasser verdampft werden muss.

Dem gewaschenen Filterkuchen kann zur Verbesserung der Lichtechtheit des Pigments im Laminat vor oder während der anschließenden Trocknung eine nitrathaltige Verbindung, z.B.  
30  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Al(NO_3)_3$  in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-% gerechnet als  $NO_3$  und bezogen auf Pigment zugemengt werden. Weiterhin kann dem Pigment in einer der Prozessstufen zur Verbesserung der Fließeigenschaften eine organische Verbindung zugefügt werden aus der Reihe derer, wie sie bei der Herstellung von  $TiO_2$ -Pigmenten üblicherweise verwendet werden und die dem Fachmann bekannt sind wie z.B. Polyalkohole  
35 (Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Neopentylglykol). Alternativ zur Zugabe der

nitrathaltigen Verbindungen vor oder während der Trocknung kann die Zugabe solcher Substanzen auch während der Mahlung erfolgen.

In einer alternativen Ausführung des Verfahrens wird das behandelte Pigment einer Wärmebehandlung bei 200 bis 400 °C, bevorzugt 200 bis 300 °C für etwa 60 bis 180 Minuten unterzogen.

Das erfindungsgemäß hergestellte Pigment zeichnet sich bevorzugt durch einen Aluminiumgehalt von 3,0 bis 7,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einen Phosphatgehalt von 1,0 bis 5,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Pigment zeigt gegenüber den Vergleichspigmenten eine verbesserte Vergrauungsstabilität bei gleich guter Helligkeit und Opazität und ist für den Einsatz in Dekorpapier bestens geeignet.

Darüber hinaus weist der Pigment-Filterkuchen im Vergleich zu DE 103 32 650 A1 geringere Restfeuchten auf, wodurch sich weitere wirtschaftliche Vorteile ergeben.

### Beispiele

Im Folgenden ist die Erfindung beispielhaft beschrieben, ohne dass damit eine Einschränkung der Erfindung verbunden ist.

#### Beispiel 1

Einer nassvermahlenden  $\text{TiO}_2$ -Suspension aus dem Chloridprozess mit einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 450 g/l, einer Aluminiumdotierung entsprechend 1,5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und mit einem pH-Wert von 10 wurde 2,5 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Form von 75%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugefügt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von etwa 2 ein. Anschließend wurde 2,0 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Natriumaluminat zugefügt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von etwa 10 ein. Danach wurde die Suspension im nächsten Schritt durch Zugabe von Aluminiumsulfat (entsprechend 1,1 bis 1,2 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Es wurde anschließend 2,2 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form einer parallelen Zugabe von Aluminiumsulfat- und Natriumaluminat-Lösung zugemischt, so dass der pH-Wert bei 5 gehalten wurde (fixed-pH Methode). Anschließend wurde die Suspension mit Hilfe einer alkalischen Natriumaluminat-Lösung auf einen pH-Wert von 5,5 bis 7 eingestellt.

Die nachbehandelte  $\text{TiO}_2$ -Suspension wurde filtriert und durch Waschen von den wasserlöslichen Salzen befreit. Die gewaschene Filterpaste wurde nach Zugabe von etwa

0,18 Gew.-%  $\text{NO}_3$  als  $\text{NaNO}_3$  in einem Sprühtrockner getrocknet und anschließend auf einer Strahlmühle vermahlen.

Das hergestellte Pigment enthielt folgende Nachbehandlungselemente ausgedrückt in Form ihrer Oxide: 2,2 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 5,8 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jeweils bezogen auf den  $\text{TiO}_2$ -

5 Grundkörper und 0,18 Gew.-%  $\text{NO}_3$ .

#### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass bei dem Schritt „fixed pH-Methode“ anstelle von 2,2 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,0 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form der parallelen Zugabe von Aluminiumsulfat- und Natriumaluminat-Lösung zugemischt wurde.

10 Das hergestellte Pigment enthielt folgende Nachbehandlungselemente ausgedrückt in Form ihrer Oxide: 2,3 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 4,9 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jeweils bezogen auf den  $\text{TiO}_2$ -Grundkörper und 0,18 Gew.-%  $\text{NO}_3$ .

#### 15 Vergleichsbeispiel

Einer nassvermahlenden  $\text{TiO}_2$ -Suspension aus dem Chloridprozess mit einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 450 g/l, einer Aluminiumdotierung entsprechend 1,5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und mit einem pH-Wert von 10 wurde 2,0 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Natriumaluminat zugefügt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von >12 ein. Danach wurde 2,5 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Dinatrium-

20 Hydrogenphosphat-Lösung zugefügt. Der pH-Wert der Suspension blieb bei >12. Die Suspension wurde im nächsten Schritt durch Zugabe von Aluminiumsulfat (entsprechend 2,4 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Anschließend wurde 0,9 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form einer parallelen Zugabe von Aluminiumsulfat- und Natriumaluminat-Lösung zugemischt, so dass der pH-Wert bei 5 gehalten wurde. Anschließend wurde die Suspension

25 mit Hilfe einer alkalischen Natriumaluminat-Lösung auf einen pH-Wert von 6,8 eingestellt. Die nachbehandelte  $\text{TiO}_2$ -Suspension wurde filtriert und durch Waschen von den wasserlöslichen Salzen befreit. Die gewaschene Filterpaste wurde nach Zugabe von etwa 0,18%  $\text{NO}_3$  als  $\text{NaNO}_3$  in einem Sprühtrockner getrocknet und anschließend auf einer Strahlmühle vermahlen.

30 Das hergestellte Pigment enthielt folgende Nachbehandlungselemente ausgedrückt in Form ihrer Oxide: 2,1 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 6,0 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jeweils bezogen auf den  $\text{TiO}_2$ -Grundkörper und 0,18 Gew.-%  $\text{NO}_3$ .



## Testmethoden und Testergebnisse

### Laminatherstellung (Labormaßstab)

Die gemäß Beispiel 1 und 2 und Vergleichsbeispiel hergestellten Titandioxid-Pigmente wurden in Dekorpapier eingearbeitet und anschließend hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und Lichtechtheit in verpressten Laminaten untersucht. Dazu wurde das zu prüfende Titandioxid-Pigment in Zellstoff eingearbeitet und Blätter mit einer Flächenmasse von etwa  $80 \text{ g/m}^2$  und einem  $\text{TiO}_2$ -Massenanteil von etwa  $30 \text{ g/m}^2$  hergestellt.

Für die Beurteilung der optischen Eigenschaften der Dekorpapiere und damit der Qualität des Titandioxidpigments ist es von Bedeutung, dass Dekorpapiere gleichen Aschegehalts verglichen werden. Hierfür ist es notwendig, dass die für die Blattbildung eingesetzte Menge Titandioxidpigment entsprechend der Retention an den gewünschten  $\text{TiO}_2$ -Massenanteil im Papier, hier  $30 \text{ g/m}^2 \pm 1$ , bzw. das gewünschte Flächengewicht, hier  $80 \text{ g/m}^2 \pm 1$ , angepasst wird. Für die Bildung eines Blatts wurden in diesen Versuchen 1,65 g Zellstoff (ofentrocken) zugrunde gelegt. Die Vorgehensweise und die eingesetzten Hilfsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Der Titandioxid-Gehalt (Asche in [%]) eines Blatts wurde anschließend bestimmt. Zur Bestimmung des Titandioxid-Gehalts wurde eine definierte Gewichtsmenge des hergestellten Papiers mit einem Schnellverascher bei  $900^\circ\text{C}$  verascht. Über die Auswaage des Rückstands ist der Massenanteil an  $\text{TiO}_2$  (Asche in [%]) zu berechnen. Zur Berechnung des Aschegehalts wurde folgende Formel zugrunde gelegt:

Aschegehalt [ $\text{g/m}^2$ ] = (Asche [%] x Flächengewicht [ $\text{g/m}^2$ ]) / 100 [%].

Die weitere Verarbeitung des Papiers umfasste die Imprägnierung und Verpressung zu Laminaten. Das zu beharzende Blatt wurde in eine Melaminharzlösung vollständig eingetaucht, danach zwischen 2 Rakel gezogen, um einen bestimmten Harzauftrag zu gewährleisten, und anschließend im Umlufttrockenschrank bei  $130^\circ\text{C}$  vorkondensiert. Der Harzauftrag betrug 110 bis 140 % des Blattgewichts. Das Blatt hatte eine Restfeuchte von 5,7 bis 6,2 Gew.-%. Die kondensierten Blätter wurden mit Phenolharz getränkten Kernpapieren und weißem bzw. schwarzem Underlay-Papier zu Presspaketen zusammengelegt.

Für die Messung der optischen Eigenschaften wurden die Presspakete folgendermaßen aufgebaut: Dekorpapier, weißes bzw. schwarzes Underlay-Papier, 6 Blätter Kernpapier, weißes bzw. schwarzes Underlay-Papier, Dekorpapier.

Für die Bestimmung der Vergrauungsstabilität wurden die Presspakete folgendermaßen

aufgebaut: Dekorpapier, 5 Blätter Kernpapier, weißes Underlay-Papier.

Das Pressen der Pakete erfolgt mit Hilfe einer Wickert Laminat-Presse Typ 2742 bei einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von 90 bar für eine Presszeit von 300 Sekunden.

## 5 Testung

Die Messung der optischen Eigenschaften und der Vergrauungsstabilität der Lamine erfolgte mit handelsüblichen Geräten (Spektralphotometer, Xenotestgerät).

10 Zur Beurteilung der optischen Eigenschaften von Schichtpress-Stoffen werden die Farbwerte (CIELAB L\*, -a\*, -b\*) nach DIN 6174 mit Hilfe des ELREPHO® 3300-Farbmessgeräts über weißem bzw. über schwarzem Underlay-Papier bestimmt.

Als Maß für die Helligkeit wurde der CIELAB Farbwert L\* über weißem Underlay-Papier ( $L^*_{\text{weiß}}$ ) verwendet.

Die Opazität ist ein Maß für die Lichtdurchlässigkeit oder Transmission des Papiers. Als Maß für die Opazität der Lamine wurden folgenden Größen gewählt : CIELAB  $L^*_{\text{schwarz}}$ , die  
15 Helligkeit der Lamine gemessen über schwarzem Underlay-Papier und der Opazitätswert  $L$  [%] =  $Y_{\text{schwarz}}/Y_{\text{weiß}} \times 100$ , ermittelt aus dem Y-Wert gemessen über schwarzem Underlay-Papier ( $Y_{\text{schwarz}}$ ) und dem Y-Wert über weißem Underlay-Papier ( $Y_{\text{weiß}}$ ). Beide Werte, CIELAB  $L^*_{\text{schwarz}}$  und  $L$  [%], werden auf einen Aschegehalt von 30,0 g/m<sup>2</sup> normiert. Zur Beurteilung der Vergrauungsstabilität (Lichtecktheit) der Titandioxid-Pigmente bzw. der Titandioxid-  
20 Pigmentmischungen werden die entsprechenden Laminatmuster in einem XENOTEST® Alpha belichtet. Es wurden die Farbwerte CIELAB L\*, a\* und b\* nach DIN 6174 vor und nach einer Dauer von 96 Stunden Belichtung im XENOTEST® Alpha gemessen. Die Lichtquelle ist eine Xenon-Bogen-Lampe mit einer Strahlungsintensität von 70 W/m<sup>2</sup>. Die Temperatur im Probenraum des Gerätes liegt bei 45 °C, die relative Feuchte bei 30 %. Die Proben werden  
25 im „Wendelauf“ belichtet. Als Maß für die Vergrauungsstabilität wurden sowohl  $\Delta L^* = L^*_{\text{vorher}} - L^*_{\text{nachher}}$  als auch  $\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$  angegeben

## Testergebnisse

30 Die Tabelle zeigt die Testergebnisse für Lamine, die mit den erfindungsgemäßen Pigmenten (Beispiel 1 und 2) und mit einem Vergleichspigment (Vergleichsbeispiel) hergestellt wurden. Es zeigt sich, dass die mit den erfindungsgemäßen Pigmenten hergestellten Lamine eine deutlich höhere Vergrauungsstabilität bei gleichen Helligkeits- und Opazitätswerten aufweisen im Vergleich zu einem Laminat, das ein nach dem Stand der  
35 Technik hergestelltes Pigment enthält.

Tabelle

5		Vergrauungsstabilität		Aschegehalt [g/m <sup>2</sup> ]	Opazität		CIELAB Farbwert
		$\Delta L^*$	$\Delta E$		$L^*_{\text{schwarz}}$	L [%]	$L^*_{\text{weiß}}$
	Beispiel 1	-0,72	0,73	30,4	90,3	90,5	93,6
	Beispiel 2	-0,64	0,65	30,1	90,4	90,8	93,6
10	Vergleichs- beispiel	-0,92	0,94	30,6	90,4	90,7	93,6

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Verfahren zur Herstellung eines nachbehandelten Titandioxid-Pigments  
5 gekennzeichnet durch folgende Schritte:
  - a) Bereitstellen einer wässrigen Suspension unbehandelter Titandioxid-Partikel mit einem pH-Wert von mindestens 8,
  - b) Zugabe von Phosphorsäure,
  - c) Zugabe einer alkalischen Aluminiumverbindung,
  - 10 d) Zugabe einer sauren Aluminiumverbindung
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass  
in Schritt a) der pH-Wert der Suspension mindestens 9 beträgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass  
sich am Ende von Schritt b) ein pH-Wert von 3 und weniger, bevorzugt von 2 oder weniger einstellt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet,  
20 dass  
sich am Ende von Schritt c) ein pH-Wert von wenigstens 5, bevorzugt wenigstens 7 einstellt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet,  
25 dass  
sich am Ende von Schritt d) ein pH-Wert von 4,5 bis 7, bevorzugt 5 bis 6 einstellt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet,  
dass  
30 vor oder während Schritt b) eine alkalische oder eine saure Aluminiumverbindung  
zugegeben wird und sich am Ende von Schritt b) ein pH-Wert von 3 oder weniger,  
bevorzugt von 2 und weniger einstellt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet,  
35 dass

in einem Schritt e) eine Aluminiumoxid-Schicht aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, dass

die Aluminiumoxid-Schicht durch parallele Zugabe von Natriumaluminat und  
Aluminiumsulfat bei einem festem pH-Wert von etwa 5 aufgebracht wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet,  
dass

die Summe der in Schritt b) bis Schritt e) zugegebenen Aluminiumverbindungen  
gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,0 bis 7,0 Gew.-% vorzugsweise 3,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet,  
dass

die Menge der zugegebenen Phosphorsäure gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  1,0 bis 5,0 Gew.-%  
vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Gew.-%, insbesondere 2,0 bis 3,0 Gew.-% beträgt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet,  
dass

das Pigment zur Verbesserung der Lichtechtheit im Laminat mit Nitrat behandelt wird, so  
dass das fertige Pigment bis zu 0,5 Gew.-%  $\text{NO}_3$  enthält.

12. Titandioxidpigment, gekennzeichnet dadurch, dass

es nach folgendem Verfahren nachbehandelt wurde:

a) Bereitstellen einer wässrigen Suspension unbehandelter Titandioxid-Partikel mit einem  
pH-Wert von mindestens 8, bevorzugt mindestens 9,

b) Zugabe von Phosphorsäure,

c) Zugabe einer alkalischen Aluminiumverbindung,

d) Zugabe einer sauren Aluminiumverbindung,

und gekennzeichnet durch einen Aluminiumgehalt von 3,0 bis 7,0 Gew.-% gerechnet als  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einen Phosphatgehalt von 1,0 bis 5,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

13. Verwendung des oberflächenbehandelten Titandioxid-Pigments nach einem oder  
mehreren der Ansprüche 1 bis 12 bei der Herstellung von Dekorpapier.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/001229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C09C1/36  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/061013 A2 (DU PONT [US]; THIELE ERIK SHEPARD [US]; BOLT JOHN DAVIS [US]; MEHR SCO) 22 July 2004 (2004-07-22) claims 1-14 page 2, line 22 - page 3, line 6 page 3, lines 21-26	1-13
X	US 2007/068423 A1 (THIELE ERIK S [CH]) 29 March 2007 (2007-03-29) claims 1-22 paragraphs [0025] - [0030]	1-13
X	DE 103 32 650 A1 (KRONOS INT INC [DE]) 10 February 2005 (2005-02-10)	12,13
A	claims 1,14,15	1-11
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2012

Date of mailing of the international search report

13/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gerwann, Jochen

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/001229

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/175363 A1 (BLUMEL SIEGFRIED [DE] ET AL BLUEMEL SIEGFRIED [DE] ET AL) 2 August 2007 (2007-08-02)	12,13
A	claims 1-5,24-29 -----	1-11
X	EP 0 753 546 A2 (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD [GB]) 15 January 1997 (1997-01-15)	12,13
A	claims 1,2 page 2, lines 3-10 -----	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/001229

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004061013 A2	22-07-2004	AU 2003299953 A1 CA 2511095 A1 EP 1578872 A2 JP 2006512461 A KR 20050088347 A US 2006078485 A1 US 2008160267 A1 WO 2004061013 A2	29-07-2004 22-07-2004 28-09-2005 13-04-2006 05-09-2005 13-04-2006 03-07-2008 22-07-2004
US 2007068423 A1	29-03-2007	US 2007068423 A1 US 2008308009 A1	29-03-2007 18-12-2008
DE 10332650 A1	10-02-2005	AU 2004265379 A1 BR PI0412745 A CA 2532552 A1 CN 1806018 A DE 10332650 A1 EP 1646692 A1 JP 2006528249 A MX PA06000124 A US 2005011408 A1 WO 2005017049 A1	24-02-2005 26-09-2006 24-02-2005 19-07-2006 10-02-2005 19-04-2006 14-12-2006 27-04-2006 20-01-2005 24-02-2005
US 2007175363 A1	02-08-2007	NONE	
EP 0753546 A2	15-01-1997	AU 709309 B2 AU 5610196 A CA 2180688 A1 EP 0753546 A2 GB 2303366 A JP 9031359 A NO 962896 A US 5785748 A	26-08-1999 23-01-1997 14-01-1997 15-01-1997 19-02-1997 04-02-1997 14-01-1997 28-07-1998



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C09C1/36  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/061013 A2 (DU PONT [US]; THIELE ERIK SHEPARD [US]; BOLT JOHN DAVIS [US]; MEHR SCO) 22. Juli 2004 (2004-07-22) Ansprüche 1-14 Seite 2, Zeile 22 - Seite 3, Zeile 6 Seite 3, Zeilen 21-26	1-13
X	----- US 2007/068423 A1 (THIELE ERIK S [CH]) 29. März 2007 (2007-03-29) Ansprüche 1-22 Absätze [0025] - [0030]	1-13
X	----- DE 103 32 650 A1 (KRONOS INT INC [DE]) 10. Februar 2005 (2005-02-10)	12,13
A	Ansprüche 1,14,15 ----- -/-	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gerwann, Jochen

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/175363 A1 (BLUMEL SIEGFRIED [DE] ET AL BLUEMEL SIEGFRIED [DE] ET AL) 2. August 2007 (2007-08-02)	12,13
A	Ansprüche 1-5,24-29 -----	1-11
X	EP 0 753 546 A2 (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD [GB]) 15. Januar 1997 (1997-01-15)	12,13
A	Ansprüche 1,2 Seite 2, Zeilen 3-10 -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/001229

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004061013 A2	22-07-2004	AU 2003299953 A1	29-07-2004
		CA 2511095 A1	22-07-2004
		EP 1578872 A2	28-09-2005
		JP 2006512461 A	13-04-2006
		KR 20050088347 A	05-09-2005
		US 2006078485 A1	13-04-2006
		US 2008160267 A1	03-07-2008
		WO 2004061013 A2	22-07-2004
-----			
US 2007068423 A1	29-03-2007	US 2007068423 A1	29-03-2007
		US 2008308009 A1	18-12-2008
-----			
DE 10332650 A1	10-02-2005	AU 2004265379 A1	24-02-2005
		BR PI0412745 A	26-09-2006
		CA 2532552 A1	24-02-2005
		CN 1806018 A	19-07-2006
		DE 10332650 A1	10-02-2005
		EP 1646692 A1	19-04-2006
		JP 2006528249 A	14-12-2006
		MX PA06000124 A	27-04-2006
		US 2005011408 A1	20-01-2005
		WO 2005017049 A1	24-02-2005
-----			
US 2007175363 A1	02-08-2007	KEINE	
-----			
EP 0753546 A2	15-01-1997	AU 709309 B2	26-08-1999
		AU 5610196 A	23-01-1997
		CA 2180688 A1	14-01-1997
		EP 0753546 A2	15-01-1997
		GB 2303366 A	19-02-1997
		JP 9031359 A	04-02-1997
		NO 962896 A	14-01-1997
		US 5785748 A	28-07-1998
-----			