



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 308 521**

⑮ Int. Cl.:

**C09C 1/36** (2006.01)

⑫

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **05763398 .4**

⑯ Fecha de presentación : **08.07.2005**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1776424**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

⑮ Título: **Procedimiento para el tratamiento posterior de pigmentos de dióxido de titanio.**

⑯ Prioridad: **31.07.2004 DE 10 2004 037 272**

⑯ Titular/es: **KRONOS INTERNATIONAL, Inc.**  
**Postfach 10 07 20**  
**51307 Leverkusen, DE**

⑯ Fecha de publicación de la mención BOP: **01.12.2008**

⑯ Inventor/es: **Bluemel, Siegfried y**  
**Drews-Nicolai, Lydia**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.12.2008**

⑯ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 308 521 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

Procedimiento para el tratamiento posterior de pigmentos de dióxido de titanio.

5 El invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento posterior de pigmentos de dióxido de titanio, a los pigmentos de dióxido de titanio producidos de esta manera, y a su utilización en pinturas, barnices y materiales sintéticos.

10 En el caso de la utilización de  $TiO_2$  como pigmento de color blanco en pinturas y barnices, materiales sintéticos, etc., es conocido que ciertas reacciones fotocatalíticas indeseadas, producidas mediante absorción de rayos UV (ultravioletas), conducen a la descomposición del material pigmentado.

15 En este caso, los pigmentos de  $TiO_2$  absorben luz en la región ultravioleta próxima, de manera tal que resultan pares de electrones y agujeros, que producen radicales altamente reactivos sobre la superficie del  $TiO_2$ . Los radicales formados tienen como consecuencia, en medios orgánicos, una descomposición del agente aglutinante. Es conocido que la fotoactividad del  $TiO_2$  puede ser disminuida tratando posteriormente a las partículas de  $TiO_2$  con compuestos inorgánicos, p.ej. con óxidos de Si y/o Al y/o Zr. Además, es conocido que la fotoactividad, al igual que también otras propiedades pigmentarias, se pueden mejorar por ejemplo mediante el empleo de compuestos de Sn.

20 Algunos ejemplos de Sn como uno de los componentes del tratamiento posterior de pigmentos de  $TiO_2$  se dan en los documentos de patentes japonesas JP 61 141 616 y JP 61.286 221, que describen la producción de capas conductivas sobre  $TiO_2$ , las cuales se producen mediante una combinación de un revestimiento a base de estaño y de un revestimiento a base de antimonio.

25 Los documentos de patente alemana DE 29 51 805 C2 y de patente de los EE.UU. US 3.316.204 describen la producción de pigmentos estratificados, describiendo el documento DE 29 51 805 C2 un pigmento estratificado con un revestimiento a base de un fosfato de Ce y Al así como con una capa exterior a base de un compuesto de fluoruro, que puede ser, entre otros, un fluoruro de Sn. El documento US 3.316.204 describe un revestimiento a base de un óxido de Sn y de Al, realizándose que los pigmentos producidos se calcinan a continuación a unas temperaturas situadas por encima de 625°C, con el fin de obtener una capacidad especial de resistencia contra la radiación de UV en el caso de su empleo en el sector de los estratificados. Además, los documentos JP 58 134 158 y US 4.405.376 (DE 31 45 620 C3) describen unos pigmentos que tienen una dispersabilidad mejorada, un buen brillo y una buena estabilidad, los cuales son apropiados en particular para el sector de los barnices. Entre ellos el documento JP 58 134 158 describe un revestimiento a base de un fosfato de Sn y un óxido de aluminio hidratado.

35 En este sitio, y en lo sucesivo, como el óxido precipitado sobre la superficie de las partículas se entiende siempre también el respectivo óxido que contiene agua (hidrato de óxido).

40 El documento US 4.405.376 (DE 31 45 620 C3) divulga unos pigmentos con una capa interna a base de un óxido de Sn y Zr así como con una capa externa a base de un óxido de Al. La aplicación de la capa interna a base de un óxido de Sn y Zr es realizada mediante el recurso de que o bien después de una adición del compuesto de Zr y Sn se neutraliza con NaOH a un valor del pH de 2, o, después de la adición del compuesto de Zr, se añade un compuesto ácido de Sn a un valor del pH de 10 a 10,5. A continuación de esto, se aplica sobre la placa interna del óxido de Sn y Zr una capa externa del óxido de Al. Los pigmentos producidos de acuerdo con la patente arriba descrita tienen un alto brillo, una alta dispersabilidad y una alta fotoestabilidad (resistencia a la descomposición como greda) [por este concepto se entiende la descomposición por envejecimiento del aglutinante del pigmento dando una especie de greda]. Al mismo tiempo, los pigmentos muestran sin embargo una indeseada descoloración a amarillo.

50 La misión del presente invento es la de poner a disposición un procedimiento en el que se puedan producir unos pigmentos de dióxido de titanio, que en comparación con el estado de la técnica tengan una fotoestabilidad (resistencia a la descomposición como greda) más mejorada aún, mientras que se conserven unas buenas propiedades ópticas.

55 El problema planteado por esta misión es resuelto mediante un procedimiento para el tratamiento posterior de dióxido de titanio, que tiene las siguientes etapas:

- 55 a) preparar una suspensión acuosa de cuerpos de base de dióxido de titanio con un valor del pH de a lo sumo 3 o con un valor del pH de por lo menos 10,
- 60 b) añadir compuestos de estaño y zirconio solubles en agua, así como compuestos solubles en agua de por lo menos un elemento adicional tomado del conjunto formado por aluminio, silicio y titanio, no subiéndose por encima del valor de pH de 3 o respectivamente no bajándose por debajo del valor de pH de 10,
- c) ajuste del valor del pH la suspensión a 6 hasta 8.

65 Otras ventajosas formas de realización del invento se describen en las reivindicaciones subordinadas.

Al contrario que el procedimiento de acuerdo con el documento US 4.405.376 (DE 31 45 620 C3), que como consecuencia de una neutralización intercalada de la suspensión produce capas separadas de un óxido de Zr/Sn y de

## ES 2 308 521 T3

un óxido de Al, el procedimiento de acuerdo con el invento se caracteriza porque, en primer lugar, se ajusta un valor neutro del pH de 6 a 8, cuando hayan sido añadidos todos los componentes - Sn, Zr y por lo menos otro elemento tomado del conjunto formado por Al, Si y Ti - de la suspensión. Sorprendentemente, la realización del procedimiento conforme al invento conduce a una mejorada estabilidad frente al envejecimiento a la intemperie de los pigmentos de 5  $\text{TiO}_2$ .

A continuación se pueden precipitar unas capas adicionales, p.ej. una capa final de un óxido de Al, con el fin de mejorar la capacidad de cubrimiento.

10 El pigmento de dióxido de titanio de partida es un cuerpo de base, que se produce de acuerdo con el conocido procedimiento del sulfato o del cloruro, y que se presenta en la forma o bien de anatasa o de rutilo. En particular, el cuerpo de base producido de acuerdo con el procedimiento del sulfato debería haber sido estabilizado preferiblemente de una manera conocida mediante aditivos de calcinación tales como potasio, aluminio, fósforo, litio y similares. El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo partiendo de una suspensión acuosa de cuerpos de base de 15 dióxido de titanio, tanto con un valor ácido del pH de a lo sumo 3, de manera preferida de a lo sumo 2 como con un valor fuertemente alcalino del pH de por lo menos 10, de manera preferida de por lo menos 11 (etapa a).

20 Durante la siguiente etapa (b) se añaden a la suspensión unas soluciones acuosas de los componentes de tratamiento posterior Sn, Zr y de por lo menos otro elemento tomado del conjunto formado por Al, Si y Ti. Durante la adición, el valor del pH de la suspensión permanece en las regiones especificadas en la etapa (a), es decir en a lo sumo 3, 25 preferiblemente a lo sumo 2, o respectivamente en por lo menos 10, preferiblemente por lo menos 11. Después de cada adición se puede efectuar un período de tiempo de retención de 15 a 30 minutos.

25 A continuación, en una etapa (c), la suspensión se ajusta a un valor del pH de 6 a 8 por medio de una adición de compuestos o bien alcalinos o respectivamente ácidos.

A continuación de esto se puede realizar la precipitación de capas adicionales, tales como p.ej. la precipitación de una capa final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

30 En el caso de los tratamientos, que comienzan en la región de valores ácidos del pH, se añaden en primer lugar unas soluciones acuosas de sales de Sn y Zr, así como por lo menos un componente adicional - compuestos de Al y/o Ti y/o Si - (etapa b). Es importante en este caso que durante la adición de todos los componentes el valor del pH sea a lo sumo de 3. Se prefieren por lo tanto unas soluciones de sales ácidas de Sn o respectivamente de Zr. Alternativamente se pueden emplear también soluciones alcalinas, debiéndose de procurar en este caso, mediante la aportación paralela 35 de un ácido, que el valor del pH no suba por encima de 3. Para un experto en la especialidad son conocidas unas sustancias apropiadas y las cantidades necesarias para la regulación. El orden de sucesión de las adiciones carece de importancia en el sentido del invento.

40 La subsiguiente elevación del valor del pH hasta la región neutra de 6 a 8 (etapa c) se lleva a cabo con una solución de hidróxido (lejía), tal como p.ej. de  $\text{NaOH}$ , o con un compuesto alcalino, eventualmente en unión con una lejía. En particular se pueden utilizar también unos compuestos alcalinos, que ya se hayan empleado en la etapa (b) (p.ej. aluminato de sodio o silicato de sodio).

45 Opcionalmente, entre la etapa (b) (adiciones en la región de valores del pH de a lo sumo 3) y la etapa (c) (elevación del valor del pH) se introduce un período de tiempo de agitación para realizar la homogeneización.

50 En el caso de una precipitación desde la región alcalina, el orden de sucesión de las adiciones de los componentes es asimismo variable. En primer lugar, a un valor del pH de por lo menos 10, preferiblemente de por lo menos 11, los componentes del tratamiento - soluciones acuosas de Sn y de Zr así como de Al y/o de Si y/o de Ti - se añaden a la suspensión (etapa b). Mientras tanto, el valor del pH es mantenido en por lo menos 10, de manera preferida en por lo menos 11, p.ej. mediante una adición paralela de una lejía, tal como  $\text{NaOH}$ . Para un experto en la especialidad resultan conocidas las sustancias apropiadas y las cantidades necesarias para la regulación. Por ejemplo, en primer lugar se añaden a la suspensión el compuesto alcalino de Al, soluble en agua, y/o el compuesto alcalino de Si y a continuación las soluciones acuosas de los componentes de Sn y Zr así como eventualmente del componente de Ti.

55 La subsiguiente disminución del valor del pH hasta la región neutra de 6 a 8 (etapa c) se lleva a cabo con un ácido, tal como p.ej.  $\text{HCl}$  o con un compuesto de carácter ácido, eventualmente en unión con un ácido tal como  $\text{HCl}$ . En particular, se pueden utilizar también unos compuestos ácidos que ya se hayan empleado en la etapa (b) (p.ej. compuestos ácidos de Sn o Zr o sulfato de aluminio).

60 En las formas de realización que se han descrito, y en todas las otras, del procedimiento conforme al invento se pueden emplear por ejemplo los siguientes compuestos solubles en agua como componentes del tratamiento posterior, no debiendo sin embargo considerarse como exhaustiva esta enumeración:

65 Como compuestos ácidos de estaño entran en cuestión unas sales de estaño, que reaccionan de un modo ácido, del estaño tanto divalente como tetravalente, por ejemplo cloruro de estaño(II) o sulfato de estaño(II). Como compuestos alcalinos de estaño están a disposición p.ej. el estannato de sodio o de potasio.

Como compuestos ácidos de zirconio son apropiados por ejemplo sulfato de zirconio, oxicloruro de zirconio o nitrato de zirconio. El compuesto alcalino de zirconio se puede seleccionar por ejemplo entre el conjunto formado por los compuestos complejos de carbonato de zirconio.

5 Como compuesto alcalino de aluminio son apropiados ciertos aluminatos de metales alcalinos, en particular aluminato de sodio. Como compuestos de aluminio que reaccionan de un modo ácido entran en cuestión sulfato de aluminio o cloruro de aluminio.

10 Como compuestos alcalinos de silicio se utilizan de manera preferida silicatos de metales alcalinos, en particular un silicato de sodio (vidrio soluble).

Otros apropiados compuestos de titanio son compuestos de titanilo tales como sulfato de titanilo o cloruro de titanilo.

15 Las proporciones de los componentes del tratamiento posterior, empleados en la etapa (b), calculadas como sus óxidos y referidas a los cuerpos de base de  $TiO_2$ , son en este contexto las siguientes:

de 0,1 a 1,0% en peso de  $SnO_2$ , de manera preferida de 0,2 a 0,5% en peso;

20 de 0,1 a 1,5% en peso de  $ZrO_2$ , de manera preferida de 0,2 a 1,0% en peso;

de 0,1 a 1,5% en peso de  $SiO_2$ , de manera preferida de 0,2 a 1,0% en peso;

25 de 0,1 a 1,0% en peso de  $TiO_2$ ;

de 0,1 a 3,0% en peso de  $Al_2O_3$ , de manera preferida de 0,2 a 1,5% en peso.

Sobre las partículas de  $TiO_2$ , revestidas de acuerdo con el procedimiento que arriba se ha descrito, se puede aplicar a continuación, mediante conocidos procedimientos de tratamiento posterior, una capa de un óxido de Al en unas 30 proporciones variables, de manera preferida hasta de 6,0% en peso, calculadas como  $Al_2O_3$  y referidas a los cuerpos de base de  $TiO_2$ .

El tratamiento final de la suspensión de  $TiO_2$  se efectúa de acuerdo con procedimientos conocidos para un experto en la especialidad. Por ejemplo, la suspensión se ajusta a un valor final del pH de aproximadamente 7. De manera preferida, el valor final de pH se ajusta a un valor de por lo menos 7 y en particular a un valor de por lo menos 7,5. De esta manera se consiguen unos mejorados valores ópticos, en particular un mejorado tono cromático b. En particular, en el caso de la realización especial del procedimiento, que comienza en la región alcalina a un valor del pH de por lo menos 10, se consigue una optimización del tono cromático b mediante el ajuste del valor final del pH a por lo menos 7, de manera preferida a por lo menos 7,5. A continuación, el pigmento es liberado de las sales solubles en agua mediante un lavado. La desecación se efectúa usualmente a alrededor de 110 hasta 160°C. Finalmente, el pigmento se muele.

45 Es conocido que unos contenidos más altos de estaño en el revestimiento pueden conducir a una descoloración del pigmento de dióxido de titanio, en particular a una elevación del tono cromático b. Con un atemperamiento de los pigmentos tratados posteriormente conforme al invento, a unas temperaturas desde por encima de 125°C hasta de 500°C, de manera preferida a aproximadamente 160°C y en particular a aproximadamente 250°C, se puede mejorar manifiestamente el tono cromático b, sin que se perjudique la estabilidad.

50 Los pigmentos producidos de acuerdo con el invento muestran por consiguiente, frente a los pigmentos comparativos, una mejorada fotoestabilidad (resistencia a la descomposición como greda) y además de ello después de un atemperamiento unas mejoradas propiedades ópticas (de claridad y tono cromático). Ellos son especialmente apropiados para la pigmentación de materiales sintéticos, pinturas y barnices.

## Ejemplos

55 Seguidamente, el invento se explica con ayuda de algunos Ejemplos, que sin embargo no han de entenderse como una restricción. Los datos cuantitativos en% en peso se refieren en cada caso a los cuerpos de base de  $TiO_2$ . A cada adición le sigue un período de tiempo de agitación de aproximadamente 15 a 30 minutos.

60 Ejemplo 1

Una suspensión molida con arena a partir de cuerpos de base de  $TiO_2$ , producida de acuerdo con el procedimiento del cloruro, con una concentración del  $TiO_2$  de 450 g/l, se ajusta a un valor del pH de 2 con HCl a 60°C. Mediando agitación se añaden a la suspensión 0,5% en peso de  $SnO_2$  como una solución de cloruro de estaño(II) y, después de esto, 0,5% en peso de  $ZrO_2$  como el oxicloruro de zirconilo. Mediando agitación se añade 0,3% en peso de  $Al_2O_3$  como el aluminato de sodio y a continuación el valor del pH se ajusta a aproximadamente 7 mediante una adición ulterior del aluminato de sodio.

## ES 2 308 521 T3

En forma de un procedimiento realizado a un pH fijo, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - añadido como el aluminato de sodio - se precipita frente a HCl a un valor del pH de 7 a 8, de manera tal que la proporción total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de 3,0% en peso.

Finalmente, la suspensión es liberada mediante un lavado con respecto de las sales solubles en agua, es secada durante 16 horas a 160°C o respectivamente a 250°C, y a continuación es molida. La resistencia a la descomposición como greda del pigmento está situada en un 100%. El tono cromático b está situado, después de una desecación a 160°C, en 0,4, y después de una desecación a 250°C, en 0,3.

### Ejemplo 2

Una suspensión molida con arena a partir de cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ , producida de acuerdo con el procedimiento del cloruro, con una concentración del  $\text{TiO}_2$  de 450 g/l, se ajusta a un valor del pH de 2 con HCl a 60°C. Mediando agitación se añade a la suspensión 0,5% en peso de  $\text{SnO}_2$  como una solución de cloruro de estaño(II). A continuación se añaden a la suspensión 0,5% en peso de  $\text{ZrO}_2$  como el sulfato de zirconio y en la siguiente etapa 0,5% en peso de  $\text{SiO}_2$  como un vidrio soluble de Na. El valor del pH está situado en aproximadamente 1,4. A continuación se añaden 2,6% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el aluminato de sodio y 0,4% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el sulfato de aluminio.

La suspensión es ajustada finalmente a un valor del pH de 7 y es liberada mediante un lavado con respecto de las sales solubles en agua, es secada y es molida.

La resistencia a la descomposición como greda del pigmento está situada en 111%.

### Ejemplo 3

Una suspensión molida con arena a partir de cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ , producida de acuerdo con el procedimiento del cloruro con una concentración del  $\text{TiO}_2$  de 450 g/l, se ajusta a un valor del pH de 2 con HCl a 60°C. Mediando agitación se añade a la suspensión 0,5% en peso de  $\text{SnO}_2$  en forma de una solución de cloruro de estaño (II). A continuación se añaden a la suspensión 0,5% en peso de  $\text{ZrO}_2$  como el sulfato de zirconio y después de esto 0,2% en peso de  $\text{TiO}_2$  como el cloruro de titanilo. En la siguiente etapa se añade a la suspensión 0,3% en peso de  $\text{SiO}_2$  como un vidrio soluble de Na. Seguidamente, se añade 0,3% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el aluminato de sodio y a continuación el valor del pH se ajusta mediante una adición ulterior del aluminato de sodio hasta llegar a un valor de 8.

A continuación se precipita el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - añadido como el aluminato de sodio - en forma de un procedimiento realizado a un pH fijo frente a HCl a un valor del pH de 7 a 8, de manera tal que la cantidad total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de 3,0% en peso.

La suspensión es ajustada finalmente a un valor del pH de 7 y es liberada con respecto de las sales solubles en agua mediante un lavado, es secada durante 16 horas a 160°C o respectivamente a 250°C y es molida.

La resistencia a la descomposición como greda del pigmento está situada en 111%. El tono cromático b está situado, después de una desecación a 160°C, en 0,5 y, después de una desecación a 250°C, en 0,3.

### Ejemplo 4

Una suspensión molida con arena a partir de cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ , producida de acuerdo con el procedimiento del cloruro, con una concentración del  $\text{TiO}_2$  de 450 g/l, se ajusta a un valor del pH de 11 con NaOH a 60°C. Mediando agitación se añade a la suspensión 0,5% en peso de  $\text{ZrO}_2$  como el oxicloruro de zirconio. El valor del pH de la suspensión es estabilizado a 11 con NaOH. A la suspensión se le añaden en la siguiente etapa 0,5% en peso de  $\text{SiO}_2$  como un vidrio soluble de Na y a continuación 0,5% en peso de  $\text{SnO}_2$  como el  $\text{SnCl}_2$ . A continuación, el valor del pH se ajusta a 7 hasta 8 con HCl.

Seguidamente se precipita frente a HCl 3,0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - añadido en forma del aluminato de sodio - a un valor fijo del pH de 7 a 8.

Finalmente, la suspensión es ajustada a un valor del pH de 7, es liberada de las sales solubles en agua mediante un lavado, es secada durante 16 horas a 160°C o respectivamente a 250°C y a continuación es molida.

La resistencia a la descomposición como greda del pigmento está situada en 90%. El tono cromático b está situado, después de una desecación a 160°C, en 0,5 y, después de una desecación a 250°C, en 0,3.

### Ejemplo comparativo A

Una suspensión molida con arena a partir de cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ , producida de acuerdo con el procedimiento del cloruro, con una concentración del  $\text{TiO}_2$  de 450 g/l, se ajusta a un valor del pH de 2 a 60°C con HCl. Mediando agitación se añaden a la suspensión 0,5% en peso de  $\text{SnO}_2$  como una solución de cloruro de estaño(II) y después de esto 0,5% en peso de  $\text{ZrO}_2$  en forma del sulfato de zirconio. La suspensión se ajusta en la siguiente etapa a un valor del pH de 8 mediante una adición de NaOH.

## ES 2 308 521 T3

A continuación se añade a la mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en forma de una adición paralela de aluminato de sodio y de HCl a un valor fijo del pH de 7 a 8, de manera tal que la proporción total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de 3,0% en peso.

Finalmente, la suspensión es liberada con respecto de las sales solubles en agua mediante un lavado, es secada a 5 160°C durante 16 horas y es molida.

La resistencia a la descomposición como greda del pigmento está situada en 83%. El tono cromático b es después de una desecación a 160°C de 0,5.

### 10 Ejemplo comparativo B

El Ejemplo comparativo B corresponde al Ejemplo 4 sin la adición de  $\text{SiO}_2$ .

Una suspensión molida con arena a partir de cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ , producida de acuerdo con el procedimiento 15 del cloruro, con una concentración de  $\text{TiO}_2$  de 450 g/l, se ajusta a un valor del pH de 11 a 60°C con NaOH. Mediando agitación se añade a la suspensión 0,5% en peso de  $\text{ZrO}_2$  como el oxicloruro de zirconio. El valor del pH de la suspensión es estabilizado en 11 con NaOH. A continuación se añade 0,5% en peso de  $\text{SnO}_2$  como el  $\text{SnCl}_2$ .

Seguidamente se precipita a un valor fijo del pH de 7 a 8, frente a HCl, 3,0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - añadido en forma 20 de aluminato de sodio -.

Finalmente, la suspensión es ajustada a un valor del pH de 7, es liberada de las sales solubles en agua mediante un lavado, es secada durante 16 horas a 160°C o respectivamente a 250°C y a continuación es molida.

25 La resistencia a la descomposición como greda del pigmento está situada en 83%. El tono cromático b es después de una desecación a 160°C de 0,5.

### Ensayo

30 La fotoestabilidad de los pigmentos de los Ejemplos y de los Ejemplos comparativos se ensaya en un sistema de barniz a base de una resina alquídica, que se había sometido a una breve exposición a la intemperie. El envejecimiento por exposición a la intemperie tiene lugar en un denominado aparato Weather-Ometer (WOM), que es un aparato de envejecimiento por exposición a la intemperie que se compone de una cámara de prueba ventilada con

- 35 a.) una fuente de radiación (electrodos de carbono, que durante el funcionamiento producen un arco eléctrico)
- b.) un filtro de radiaciones a base de un vidrio especial
- c.) un dispositivo para el riego con agua de las muestras
- 40 d.) un atomizador para la producción de humedad del aire
- e.) un soporte giratorio de las muestras.

45 Durante el ciclo de ensayo se simuló de manera acelerada el tiempo un envejecimiento por exposición al aire libre. Dentro del período de tiempo de ensayo, el barniz se envejece por exposición a la intemperie. Paralelamente se investiga la resistencia a la descomposición como greda. En cada ciclo de ensayo se emplea adicionalmente un pigmento comparativo como patrón. La medición de la descomposición como greda se efectúa de acuerdo con la norma DIN 53159. En este caso, sobre la superficie del barniz que se está descomponiendo como greda se aprieta 50 un papel fotográfico remojado de color negro. Como comienzo de la descomposición como greda (resistencia a la descomposición como greda) se considera el día en el que las partículas del pigmento y del material de carga dejan tras de ellas una huella blanca completa. La resistencia a la descomposición como greda se indica en un tanto por ciento referido al patrón.

55 La determinación de las propiedades ópticas, en particular del tono cromático b, se efectuó apoyándose en la norma DIN 5033 a través de la determinación de la claridad  $L^*$ , del tono cromático  $a^*$  y del tono cromático  $b^*$  de pigmentos de dióxido de titanio en cuerpos prensados de polvos exentos de barniz y de disolventes. El cuerpo prensado de polvos se produce en unas condiciones definidas a partir del pigmento que se ha de ensayar. Con un colorímetro HUNTERLAB se determinan los valores de la reemisión.

### 60 Resultados de los ensayos

Se muestra que la realización del procedimiento conforme al invento en comparación con la del conocido a partir del estado de la técnica (documento DE 31 45 620 C3), en el cual se precipita una capa separada de óxidos de Zr 65 y de Sn, conduce a una fotoestabilidad (resistencia a la descomposición como greda) manifestamente mejorada del pigmento de  $\text{TiO}_2$ . Esto es válido para el tratamiento en la región ácida (Ejemplos 1, 2 y 3/Ejemplo comparativo A) al igual que en la región alcalina (Ejemplo 4/Ejemplo comparativo B).

## ES 2 308 521 T3

Los resultados para los pigmentos de los Ejemplos 1, 3 y 4 muestran además que el tono cromático b del pigmento de TiO<sub>2</sub> tratado con óxido de Sn se puede desplazar, mediante un atemperamiento final a unas temperaturas más altas (p.ej. de 250°C frente a 160°C), hacia unos valores más bajos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el tratamiento posterior de dióxido de titanio, **caracterizado** por las etapas de
  - 5 a) preparar una suspensión acuosa de cuerpos de base de dióxido de titanio con un valor del pH de a lo sumo 3 o con un valor del pH de por lo menos 10,
  - 10 b) añadir compuestos solubles en agua de estaño y de zirconio así como compuestos solubles en agua de por lo menos otro elemento adicional tomado del conjunto formado por aluminio, silicio y titanio, realizándose que el valor del pH no sube por encima de 3 o respectivamente que el valor del pH no desciende por debajo de 10,
  - 15 c) ajustar el valor del pH de la suspensión a 6 hasta 8.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea de 0,1 a 1,0% en peso, de manera preferida de 0,2 a 0,5% en peso, de un compuesto de estaño, calculado como  $\text{SnO}_2$  y referido a los cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ .
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea de 0,1 a 1,5% en peso, de manera preferida de 0,2 a 1,0% en peso, de un compuesto de zirconio, calculado como  $\text{ZrO}_2$  y referido a los cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ .
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea de 0,1 a 3,0% en peso, de manera preferida de 0,2 a 1,5% en peso, de un compuesto de aluminio, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y referido a los cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ .
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea de 0,1 a 1,5% en peso, de manera preferida de 0,2 a 1,0% en peso, de un compuesto de silicio, calculado como  $\text{SiO}_2$  y referido a los cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ .
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea de 0,1 a 1,0% en peso de un compuesto de titanio, calculado como  $\text{TiO}_2$  y referido a los cuerpos de base de  $\text{TiO}_2$ .
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las la reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por la etapa de
  - d) precipitar una capa externa a base de un óxido de aluminio que contiene agua.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque después de la etapa d) el valor final del pH se ajusta a por lo menos 7, de manera preferida a por lo menos 7,5.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque
  - el compuesto de estaño empleado se escoge entre el conjunto formado por cloruro de estaño(II), sulfato de estaño (II), estannato de potasio y estannato de sodio.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 3, **caracterizado** porque
  - el compuesto de zirconio empleado se escoge entre el conjunto formado por sulfato de zirconio, oxicloruro de zirconio, nitrato de zirconio y carbonato de zirconio.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 4 ó 7, **caracterizado** porque
  - 55 los compuestos de aluminio empleados son aluminatos de metales alcalinos, en particular aluminato de sodio, compuestos ácidos de aluminio, en particular sulfato de aluminio o cloruro de aluminio.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 5, **caracterizado** porque
  - el compuesto de silicio empleado es un silicato de metal alcalino, en particular silicato de sodio.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 6, **caracterizado** porque
  - el compuesto de titanio empleado es un compuesto de titanilo, en particular sulfato de titanilo o cloruro de titanilo.

# ES 2 308 521 T3

14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque

en la etapa (c) se añaden o bien una lejía o respectivamente un ácido, o uno de los compuestos que se han añadido en la etapa b), o mezclas de ellos.

5

15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque

el dióxido de titanio se atempera finalmente a unas temperaturas desde por encima de 125°C hasta de 500°C, de 10 manera preferida a aproximadamente 160°C y en particular a aproximadamente 250°C.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65