

(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  
20. September 2007 (20.09.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/104465 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**Nicht klassifiziert**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001997

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. März 2007 (08.03.2007)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 012 564.9 16. März 2006 (16.03.2006) DE

(71) Anmelder: **KRONOS INTERNATIONAL, INC.**  
[DE/DE]; Postfach 10 07 20, 51307 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **DREWS-NICOLAI, Lydia**; Hofrichterstrasse 3, 51057 Köln (DE). **BLUEMEL, Siegfried**; An der Deckersweide 24, 40883 Ratingen-Eggerscheid (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: TITANIUM DIOXIDE PIGMENT COATED WITH HOLLOW BODIES, AND PRODUCTION METHOD

(54) Bezeichnung: MIT HOHLKÖRPERN BESCHICHTETES TITANDIOXID-PIGMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a coated titanium dioxide pigment that has good opacity and good retention and is used in decorative paper. Also disclosed is a method for producing said pigment. The inventive pigment is characterized by a surface coating containing aluminum oxide phosphate and attached hollow bodies. The inventive production method is characterized in that an aluminum component and a phosphorus component are first introduced into a TiO<sub>2</sub> suspension while the pH value does not drop below 10. Then the hollow bodies are added, whereupon at least one acidic component is added such that the pH value of the suspension is lowered to a value ranging between 4 and 9. In an alternative embodiment of said method, the suspension has a pH value of less than 4 when the aluminum component and the phosphorus component are added.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Titandioxid-Pigment mit guter Opazität bei gleichzeitig guter Retention zur Verwendung in Dekorpapier sowie ein Verfahren zur Herstellung. Das Pigment ist gekennzeichnet durch eine Oberflächenbeschichtung, die Aluminiumoxidphosphat und angelagerte Hohlkörper enthält. Das Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine Aluminium- und eine Phosphorkomponente in eine TiO<sub>2</sub>-Suspension gegeben werden, währenddessen der pH-Wert nicht unter 10 sinkt. Anschließend erfolgen die Zugabe der Hohlkörper und nachfolgend die Zugabe mindestens einer sauren Komponente, wodurch der pH-Wert der Suspension in einen Bereich von 4 bis 9 gesenkt wird. Bei einer alternativen Verfahrensführung weist die Suspension bei Zugabe der Aluminium- und der Phosphorkomponente einen pH-Wert von unter 4 auf.

WO 2007/104465 A2

## Mit Hohlkörpern beschichtetes Titandioxid-Pigment und Verfahren zur Herstellung

### Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft ein Titandioxid-Pigment mit hoher Opazität, ein Verfahren zur Herstellung und seine Verwendung in Dekorpapier oder Dekorfolien.

### 10 Technologischer Hintergrund der Erfindung

Dekorpapier bzw. Dekorfolien sind ein Bestandteil eines dekorativen, duroplastischen Beschichtungswerkstoffes, der vorzugsweise zur Veredelung von Möbeloberflächen, für Laminat-Fußböden und im Innenausbau eingesetzt wird. Als Lamine werden Schichtpress-  
15 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.

20 Die Verwendung von Dekorpapieren (worunter im Folgenden auch immer Dekorfolien verstanden werden sollen) 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  
25 (Deckvermögen), Lichtechtheit (Vergrauungsstabilität), Farbechtheit, Nassfestigkeit, Imprägnierbarkeit und Bedruckbarkeit.

Die Wirtschaftlichkeit des Herstellverfahrens von Dekorpapieren wird u.a. von der Opazität des Pigments im Papier bestimmt. Um die erforderliche Opazität des Dekorpapiers zu  
30 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 vermengt. Neben den Einsatzstoffen Pigment und Zellstoff kommen im allgemeinen auch Hilfsstoffe wie z. B. Nassfestmittel und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe zum Einsatz. Die Wechselwirkungen der einzelnen  
35 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.

Es ist bekannt, dass eine Verbesserung der Opazität durch spezielle  
5 Oberflächenbehandlungen am Titandioxid-Pigment erreicht werden kann.

In den US 5,942,281 A und US 5,665,466 A wird eine Oberflächenbehandlung beschrieben, bei der eine erste Schicht von Aluminiumoxidphosphat bei einem sauren pH-Wert von 4 bis 6 aufgebracht wird und eine zweite Schicht Aluminiumoxid in einem pH-Bereich von 3 bis 10,  
10 bevorzugt bei pH etwa 7 gefällt wird. Eine Verbesserung in der Retention wird durch eine dritte Schicht aus Magnesiumoxid erzielt, so dass das hergestellte Pigment durch aufeinander folgende Schichten von Aluminiumoxidphosphat, Aluminiumoxid und Magnesiumoxid gekennzeichnet ist.

Die US 6,962,622 offenbart ein Titandioxid-Pigmentgemisch, das sich zusammensetzt aus  
15 einem Pigment mit hoher Vergrauungsstabilität (Pigmenttyp A) und einem Pigment mit einer Beschichtung, die einen erhöhten  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt in flockiger Auffällung aufweist (Pigmenttyp B).

In der US 6,143,064 A wird eine Beschichtung von Pigmentteilchen mit gefälltem Calciumcarbonat beschrieben, wobei die Calciumcarbonatteilchen zwischen 30 und 100 nm  
20 groß sind. Das mit Calciumcarbonat beschichtete Titandioxid erzielt im Papier eine höhere Opazität. Die Calciumteilchen übernehmen dabei die Funktion einer Abstandshaltung, so dass die Pigmentteilchen eine bessere Verteilung im Papier aufweisen. Der Mindestabstand zwischen den Pigmentteilchen soll etwa der Pigmentteilchengröße entsprechen.

Die US 5,886,069 A und US 5,650,002 beschreiben  $\text{TiO}_2$ -Pigmentpartikel, die sowohl eine  
25 kontinuierliche anorganische Beschichtung als auch eine Beschichtung aus anorganischen Einzelpartikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 100 nm aufweisen. Die Reihenfolge der Oberflächenbelegung ist beliebig, ebenso die Form der Einzelpartikel. Die Herstellung erfolgt durch Mischung einer kolloidalen Suspension der Einzelpartikel mit einer  $\text{TiO}_2$ -Slurry.

Die US 2003 0024437 A1 offenbart eine Pigmentmischung mit Pigmentpartikeln, auf deren  
30 Oberfläche kugelförmige Teilchen wie Calciumcarbonat, Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid oder Titanoxid in-situ gefällt wurden.

#### Aufgabenstellung und Kurzfassung der Erfindung

35 Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines alternativen Titandioxid-Pigments mit guter

Opazität sowie guter Retention für die Verwendung in Dekorpapieren. Aufgabe der Erfindung ist weiterhin die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines solchen Titandioxid-Pigments.

5 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Titandioxid-Pigment, das Titandioxid-Partikel enthält und wobei sich auf der Partikeloberfläche eine Schicht enthaltend Aluminiumphosphat, Aluminiumoxid und Hohlkörper befindet.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Titandioxid-Pigments enthaltend die Schritte

- 10 a) Bereitstellen einer wässrigen Suspension unbeschichteter Titandioxid-Partikel,  
b) Zugabe einer Aluminium- und einer Phosphor-Komponente,  
c) Zugabe von Hohlkörpern,  
d) Einstellen des pH-Werts der Suspension auf einen Wert in dem Bereich zwischen etwa 4 und 9.

15

Weitere vorteilhafte Varianten der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

### Beschreibung der Erfindung

20

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  
25 vorliegenden Patents kennzeichnet die Mindestmenge einer Komponente, ab der die Eigenschaften der Mischung im Rahmen der Messgenauigkeit beeinflusst werden.

30

Das erfindungsgemäße Titandioxid-Pigment zeichnet sich durch den Einsatz von Hohlkörpern aus. Die Hohlkörper umfassen auch Hohlkugeln, Mikrohohlkörper oder Mikrohohlkugeln. Die Hohlkörper werden erfindungsgemäß bei der Nachbehandlung eingesetzt. Die Hohlkörper werden auf der Partikeloberfläche angelagert und wirken als Abstandhalter zwischen den einzelnen Pigmentpartikeln. Die Hohlkörper können anorganischer und organischer Natur sein. Sie weisen bevorzugt einen mittleren  
35 Durchmesser von 5 bis 1000 nm auf. Die Hohlkörper zeichnen sich durch den Einschluss von Luft aus, wobei der Lufteinschluss gegebenenfalls erst nach der Trocknung des

Pigments vorliegt.

Organische Hohlkörper werden beispielsweise als Füllstoffe in Anstrichfarben eingesetzt. Die Hohlkörper wirken als Abstandhalter zwischen den Pigmentpartikeln und führen durch ihre  
5 Lufteinschlüsse zu einem höheren Deckvermögen unter Ausnutzung der günstigen Brechungsindex-Differenz zwischen Pigment und Luft („Qualitätsverbesserung Ropaque™ Opaque Polymer zur Qualitätsverbesserung von Lacken und Farben“, Phänomen Farbe 2/98, 1/99). Zur Herstellung von organischen Hohlkörpern gibt die Veröffentlichung „Hollow latex particles: synthesis and applications“ (McDonald et al., Advances in Colloid and  
10 Interface Science 99 (2002) 181 – 213 ) eine Übersicht. Die Herstellung von anorganischen Hohlkugeln ist exemplarisch in „Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating“ (Caruso et al., Science 1998, Vol. 282, S. 1111) beschrieben. Die WO 02/074431 A1 offenbart die Herstellung anorganischer Hohlkörper und ihre Anwendung in der Katalyse bzw. in der Photonik.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf der TiO<sub>2</sub>-Partikeloberfläche eine Schicht aus Aluminium-Phosphor-Verbindungen im Gemenge mit Hohlkörpern und gegebenenfalls mit Aluminiumoxid abgeschieden. Die Zusammensetzung ist abhängig von den eingesetzten Mengen der Aluminium- und der Phosphorkomponente. Im Folgenden wird diese Schicht  
20 vereinfacht als Aluminiumoxidphosphat-Hohlkugel-Schicht bezeichnet.

Das der Erfindung zugrunde liegende Nachbehandlungsverfahren geht von einer wässrigen und bevorzugt nassgemahlene TiO<sub>2</sub>-Suspension aus (Schritt a). Die Nassmahlung wird  
25 gegebenenfalls in Gegenwart eines Dispergiermittels durchgeführt. Bei dem TiO<sub>2</sub> handelt es sich um unbeschichtete TiO<sub>2</sub>-Partikel, d.h. um TiO<sub>2</sub>-Grundkörper-Partikel hergestellt nach dem Sulfat(SP)- oder Chlorid(CP)-Verfahren. Die Grundkörper sind üblicherweise stabilisiert, im CP-Verfahren durch Zugabe von Aluminium in Höhe von 0,3 bis 3 Gew.-% gerechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einem Sauerstoffüberschuss in der Gasphase bei der Oxidation des  
30 Titantetrachlorids zu Titandioxid von 2 % - 15% und im SP-Verfahren durch Dotierung mit z.B. Al, Sb, Nb oder Zn.

Bevorzugt werden nach dem Chloridprozess hergestellte TiO<sub>2</sub>-Partikel eingesetzt. Das Verfahren wird bei einer Temperatur von unter 80 °C, bevorzugt bei 55 bis 65 °C durchgeführt.

Die Suspension in Schritt a) kann sowohl alkalisch als auch sauer eingestellt sein mit einem  
35 pH-Wert bevorzugt > 9 oder < 4.

In einem Schritt b) werden eine Aluminium- und eine Phosphor-Komponente zugegeben.

Geeignete Aluminium-Komponenten für das erfindungsgemäße

Oberflächenbehandlungsverfahren sind alkalisch oder sauer reagierende wasserlösliche

Salze, beispielsweise Natriumaluminat, Aluminiumsulfat, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid,

5 Aluminiumacetat etc. Diese Auswahl ist nicht als Einschränkung zu verstehen. Die

Aluminium-Komponente soll in einer Menge von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 4,5

Gew.-% insbesondere 2,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bezogen auf den  $\text{TiO}_2$ -Partikel zugegeben werden.

Geeignete Phosphor-Komponenten sind anorganische Verbindungen wie Alkaliphosphate,

10 Ammoniumphosphat, Polyphosphate, Phosphorsäure etc. Diese Auswahl ist nicht als

Einschränkung zu verstehen. Besonders geeignet sind Dinatrium-Hydrogenphosphat oder

Phosphorsäure. Die Phosphor-Komponente wird in einer Konzentration von 1,0 bis 5,0

Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 4,0 Gew.-% insbesondere 2,0 bis 3,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  bezogen auf den  $\text{TiO}_2$ -Partikel zugegeben.

15 Die Al- und die P- Komponente können der Suspension in beliebiger Reihenfolge einzeln nacheinander oder gleichzeitig zugeführt werden.

In einem nachfolgenden Schritt c) erfolgt die Zugabe von organischen oder anorganischen

Hohlkörpern mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 1000 nm, bevorzugt von 400 bis 600

20 nm.

Als organische Hohlkugeln kommt beispielsweise das Produkt Ropaque<sup>TM</sup> von Rohm &

Haas in Frage. Bei Ropaque<sup>TM</sup> handelt es sich um Styrol/Acryl-Copolymer Hohlkugeln.

Geeignet sind auch andere Latex- bzw. Polymer-Hohlkugeln. Diese Aufzählung ist jedoch

25 nicht als Einschränkung der Erfindung zu verstehen. Es kommen vielmehr im Prinzip alle

organischen Hohlkörper, die den geforderten Teilchendurchmesser im Bereich von 5 bis 1000 nm aufweisen und die bei den auftretenden pH-Werten stabil sind, in Frage.

Als anorganische Hohlkörper werden im Stand der Technik sowohl Glashohlkugeln, als auch keramische Hohlkugeln allgemein wie im speziellen auch  $\text{TiO}_2$ -Hohlkugeln

30 beschrieben. Hier gilt ebenso, dass alle Arten von anorganischen Hohlkörper im Rahmen der Erfindung grundsätzlich einsetzbar sind, sofern sie den geforderten mittleren

Teilchendurchmesser von 5 bis 1000 nm aufweisen und sofern sie bei den auftretenden pH-Werten stabil sind. Der Fachmann wird aufgrund von Randbedingungen wie Verarbeitbarkeit, Kosten usw. die geeigneten Hohlkörper auswählen.

35 Die Hohlkörper werden in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die unbeschichteten  $\text{TiO}_2$ -Partikel zugegeben.

In einem weiter nachfolgenden Schritt d) wird der pH-Wert der Suspension durch Zugabe einer pH-Wert regulierenden Komponente auf einen Wert im Bereich von 4 bis 9 eingestellt. Die eingesetzte pH-Wert regulierende Komponente kann eine Säure oder eine Lauge sein. Als Säure können beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder eine  
5 andere geeignete Säure eingesetzt werden. Des Weiteren kann an Stelle der Säure auch ein entsprechendes sauer reagierendes Salz wie beispielsweise Aluminiumsulfat verwendet werden. Weiterhin ist es möglich, eine saure Metallsalzlösung von z.B. Cer, Titan oder Zirkon einzusetzen, so dass eine gemeinsame Fällung mit der Aluminiumoxidphosphat-Hohlkugel-  
10 Schicht erfolgt. Als Lauge wird bevorzugt Natronlauge verwendet. Geeignet sind auch alkalisch reagierende Salze. Dem Fachmann sind geeignete pH-Wert regulierende Verbindungen bekannt. Die Auswahl ist deswegen nicht als Einschränkung der Erfindung zu verstehen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, in einem dann folgenden Schritt e) auf die  
15 Aluminiumoxidphosphat-Hohlkugel-Schicht eine Schicht aus Aluminiumoxid dergestalt aufzubringen, dass durch die parallele Zugabe einer alkalischen und einer sauren Aluminium-Komponente (z.B. Natriumaluminat / Aluminiumsulfat) oder durch die Zugabe einer alkalischen Aluminium-Komponente wie Natriumaluminat und einer Säure, beispielsweise Schwefelsäure oder Salzsäure oder durch die Zugabe einer sauren  
20 Aluminium-Komponente wie z.B. Aluminiumsulfat zusammen mit einer Lauge wie z.B. NaOH der pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 gehalten wird. Dabei können die Komponenten entweder so zugegeben werden, dass der pH-Wert konstant auf einem Wert in dem Bereich 4 bis 9 bleibt. Oder die Komponenten werden in einer solchen Kombination zugegeben, dass der pH-Wert während der Zugabe innerhalb des pH-Werte-Bereichs 4 bis 9 variiert. Dem  
25 Fachmann sind diese Verfahrensweisen bekannt. Zur Einstellung des pH-Werts eignen sich beispielsweise Laugen oder Säuren (z. B. NaOH / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder alkalisch oder sauer reagierende Salzlösungen (z. B. Natriumaluminat / Aluminiumsulfat). Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, die Behandlung bei dem pH-Wert durchzuführen, der in Schritt d) eingestellt wurde.

30 Nach Bedarf erfolgt anschließend in einem Schritt f) eine pH-Wert-Einstellung auf 5 bis 8, beispielsweise mit Laugen / Säuren (z.B. NaOH / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. HCl) oder mit alkalischen / sauren Salzlösungen wie Natriumaluminat / Aluminiumsulfat.

35 Die Menge der in Schritt d), e) und f) eingesetzten Aluminiumverbindungen gerechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind auf die bereits in Schritt b) verwendete Menge Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anzurechnen. Die Summe

- der in den Schritten b) bis f) eingesetzten Aluminiumverbindungen gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogen auf den unbeschichteten  $\text{TiO}_2$ -Partikel beträgt idealer Weise 1,0 - 9,0 Gew.-%, bevorzugt 3,5 bis 7,5 Gew.-%, insbesondere 5,5 Gew.%. Ebenso ist die Menge der gegebenenfalls in den Schritten d) und e) eingesetzten Phosphorkomponente gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf die in Schritt b) verwendete Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  anzurechnen. Die Summe der in den Schritten b) bis e) eingesetzten Phosphorverbindungen gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  beträgt also idealer Weise 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 3,5 Gew.-% und insbesondere 2,0 bis 3,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  bezogen auf den unbeschichteten  $\text{TiO}_2$ -Partikel.
- 10 Zusammen mit der Al- und der P-Komponente können in Schritt b) auch weitere Metallsalzlösungen von z. B. Ce, Ti, Si, Zr oder Zn in die Suspension gegeben werden, die anschließend in Schritt d) gemeinsam als Phosphat oder Oxid in der Aluminiumoxidphosphat-Hohlkugel-Schicht auf die Partikeloberfläche gefällt werden. Des weiteren ist es möglich, entweder vor Schritt e) oder nach Schritt e) eine weitere anorganische Schicht aufzubringen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist (z.B. Zn-, Ti-, Si-haltige Verbindungen).
- 15

In einer bevorzugten Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird von einer alkalischen  $\text{TiO}_2$ -Suspension ausgegangen. Dazu wird in Schritt a) die Suspension zunächst mit geeigneten alkalischen Verbindungen, z.B. NaOH, auf einen pH-Wert von mindestens 10 eingestellt. Dies geschieht, falls eine Nassmahlung stattfindet, in idealer Weise vor der Mahlung.

20

In Schritt b) wird nachfolgend eine Aluminium- und eine Phosphor-Komponente jeweils in Form einer wässrigen Lösung in die Suspension gegeben. Während der Zugabe der Komponenten wird der pH-Wert der Suspension auf mindestens 10, vorzugsweise auf mindestens 10,5 und insbesondere bevorzugt auf mindestens 11 gehalten.

25

Als alkalische Aluminium-Komponente besonders geeignet ist Natriumaluminat. Handelt es sich um eine sauer reagierende Verbindung, beispielsweise Aluminiumsulfat, die bei Zugabe den pH-Wert auf unter 10 senken würde, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, diesen Effekt durch Zugabe einer geeigneten alkalischen Verbindung wie NaOH zu kompensieren. Dem Fachmann sind die geeigneten alkalischen Verbindungen und die notwendigen Mengen, um den pH-Wert bei mindestens 10 zu halten, geläufig.

30

Im Falle von Phosphor-Komponenten, bei deren Zugabe der pH-Wert auf unter 10 gesenkt würde, hat es sich ebenfalls als vorteilhaft erwiesen, diesen Effekt durch Zugabe einer geeigneten alkalischen Verbindung wie NaOH zu kompensieren. Dem Fachmann sind die geeigneten alkalischen Verbindungen und die notwendigen Mengen, um den pH-Wert bei

35

mindestens 10 zu halten, geläufig.

Die Al- und die P- Komponente können der Suspension in beliebiger Reihenfolge einzeln nacheinander oder gleichzeitig zugeführt werden.

5 In dem nachfolgenden Schritt c) erfolgt die Zugabe der organischen oder anorganischen Hohlkörper mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 1000 nm, bevorzugt von 400 bis 600 nm, wobei der pH-Wert der Suspension nicht unter 10, bevorzugt nicht unter 10,5 insbesondere nicht unter 11 sinkt.

Im nachfolgenden Schritt d) erfolgt die Zugabe der pH-Wert regulierenden Komponente, so dass sich ein pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 einstellt.

10

In einer alternativen Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung aus dem sauren pH-Wert-Bereich heraus begonnen.

15 Dabei werden in Schritt b) solche Aluminium- und Phosphor-Komponenten zugegeben, dass der pH-Wert der Suspension nachfolgend bei einem Wert unter 4 liegt. Dem Fachmann bleibt es überlassen, ob er bereits in Schritt a) mit einer geeigneten Säure den pH-Wert senkt oder ob er in Schritt b) durch eine geeignete Kombination der Komponenten gegebenenfalls unter Zusatz einer Säure den pH-Wert auf unter 4 senkt. Beispielsweise sind die Kombinationen Phosphorsäure / Natriumaluminat oder Dinatrium-Hydrogenphosphat /  
20 Aluminiumsulfat geeignet. Die Komponenten können der Suspension in beliebiger Reihenfolge einzeln nacheinander oder gleichzeitig zugeführt werden.

In dem Schritt c) finden nur Hohlkörper Verwendung, die bei einem sauren pH-Wert stabil sind.

25 In Schritt d) wird wiederum eine pH-Wert regulierende Komponente zugegeben, wodurch sich ein pH-Wert von 4 bis 9 einstellt.

Das oberflächenbehandelte TiO<sub>2</sub>-Pigment wird durch dem Fachmann bekannte Methoden der Filtration von der Suspension abgetrennt und der entstandene Filterkuchen gewaschen, um die löslichen Salze zu entfernen. Der gewaschenen Filterpaste kann zur Verbesserung  
30 der Lichtechtheit des Pigments im Laminat vor oder während der anschließenden Trocknung eine nitrathaltige Verbindung, z.B. KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in einer Menge von 0,05 bis 0,5 % gerechnet als NO<sub>3</sub>, zugemengt werden. Bei der anschließenden Mahlung, beispielsweise mit einer Dampfmühle, kann dem Pigment eine organische Verbindung zugefügt werden aus der Reihe derer, wie sie bei der Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Pigmenten üblicherweise verwendet  
35 werden und die dem Fachmann bekannt sind wie z.B. Polyalkohol (Trimethylolpropan).

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

Das nach diesem Verfahren hergestellte Pigment zeigt gegenüber den Vergleichspigmenten  
5 eine verbesserte Opazität und ist für den Einsatz im Dekorpapier bzw. in dekorativen Beschichtungsstoffen bestens geeignet.

Das erfindungsgemäße Oberflächenbehandlungsverfahren wird üblicherweise im Batchbetrieb durchgeführt. Es ist aber auch möglich, die Behandlung kontinuierlich zu  
10 führen, wobei durch geeignete Mischorgane, wie sie dem Fachmann bekannt sind, eine hinreichende Durchmischung garantiert sein muss.

#### Ausführungsbeispiel

15

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

Beispiel:

20 Eine sandgemahlene  $\text{TiO}_2$ -Suspension aus dem Chloridprozess mit einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 350 g/l wurde bei 60 °C mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Unter Rühren wurden der Suspension 2,0 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Natriumaluminat-Lösung zugefügt. Nach einer Rührzeit von 15 Minuten wurden 2,4 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Dinatrium-Hydrogenphosphat-Lösung zugefügt. Es folgte eine weitere Rührzeit von 15 Minuten. Anschließend wird 30%-ige  
25 Ropque Ultra Emulsion (Polymerhohlkugeln Rohm & Haas) entsprechend einem Wirkstoffgehalt Styrol/Acryl-Copolymer von 2 Gew.-% bezogen auf  $\text{TiO}_2$  zugefügt und weitere 15 Minuten gerührt. Die Suspension wurde im nächsten Schritt durch Zugabe von Aluminiumsulfat-Lösung entsprechend 2,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Es wurden anschließend 0,7 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form einer parallelen Zugabe von  
30 Natriumaluminat- und Aluminiumsulfatlösung zugemischt, so dass der pH-Wert bei 5 gehalten wurde.

Die Suspension wurde nach einer Rührzeit von 30 Minuten mit Hilfe einer alkalischen Natriumaluminat-Lösung auf einen pH-Wert von ca. 5,8 eingestellt, filtriert und durch Waschen von den wasserlöslichen Salzen befreit. Die gewaschene Filterpaste wurde in  
35 einem Sprühtrockner unter Zugabe von 0,25 Gew.-%  $\text{NO}_3$  in Form von  $\text{NaNO}_3$  getrocknet und anschließend dampfgemahlen.

Eine Transmissionselektronenmikroskopaufnahme des Beispiel-Pigments zeigt in Figur 1 die auf der Pigmentoberfläche angelagerten Hohlkörper.

Vergleichsbeispiel:

5 Eine sandgemahlene  $\text{TiO}_2$ -Suspension aus dem Chloridprozess mit einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 350 g/l wurde bei 60 °C mit NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Unter Rühren wurden der Suspension 2,0 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Natriumaluminat-Lösung zugefügt. Nach einer Rührzeit von 15 Minuten wurden 2,4 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Dinatrium-Hydrogenphosphat-Lösung zugefügt. Es folgte eine weitere Rührzeit von 15 Minuten. Die Suspension wurde im  
10 nächsten Schritt durch Zugabe von Aluminiumsulfat-Lösung entsprechend 2,6 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Es wurden anschließend 0,8 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form einer parallelen Zugabe von Natriumaluminat- und Aluminiumsulfat-Lösung zugemischt, so dass der pH-Wert bei 5 gehalten wurde.

Die Suspension wurde nach einer Rührzeit von 30 Minuten mit Hilfe einer alkalischen  
15 Natriumaluminat-Lösung auf einen pH-Wert von ca. 5,8 eingestellt, filtriert und durch Waschen von den wasserlöslichen Salzen befreit. Die gewaschene Filterpaste wurde in einem Sprühtrockner unter Zugabe von 0,25 Gew.-%  $\text{NO}_3$  in Form von  $\text{NaNO}_3$  getrocknet und anschließend dampfgemahlen.

20

## Testmethoden und Testergebnisse

### Testmethoden

25 Für die Beurteilung der optischen Eigenschaften der Dekorpapiere und damit der Qualität des Titandioxidpigments ist es von Bedeutung, dass Dekorpapiere gleichen Aschegehalts verglichen werden. Es wurden Dekorpapier-Blätter mit einem Blattgewicht von etwa 80 g/m<sup>2</sup> und einem Aschegehalt von etwa 30 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Die Vorgehensweise und die eingesetzten Hilfsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

30 Der Titandioxid-Gehalt (Asche) eines Blattes sowie die Retention des Pigments wurden anschließend bestimmt.

#### a) Aschegehalt

Zur Bestimmung des Titandioxid-Gehalts wurde eine definierte Gewichtsmenge des  
35 hergestellten Papiers mit einem Schnellverascher bei 900 °C verascht. Über die Auswaage des Rückstands ergab sich der Massenanteil an  $\text{TiO}_2$  (Asche) in Gew.-%. Zur Berechnung

des Aschegehalts wurde folgende Formel zugrunde gelegt :

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

#### b) Retention

- 5 Unter Retention versteht man das Rückhaltevermögen aller anorganischen Stoffe im Papierblatt auf dem Sieb der Papiermaschine. Die sogenannte One-Pass-Retention, die hier bestimmt wurde, gibt den prozentualen Anteil an, der beim einmaligen Beschickungsvorgang der Papiermaschine zurückgehalten wird. Der prozentuale Anteil der Asche bezogen auf den Massenanteil des eingesetzten Pigments am Gesamtfeststoff der Suspension ergibt die
- 10 Retention:

$$\text{Retention [\%]} = \frac{\text{Asche [\%]} \times (\text{Einwaage Pigment [g]} + \text{Einwaage Zellstoff [g]})}{\text{Einwaage Pigment [g]}}$$

#### b) Optische Eigenschaften

- 15 Die optischen Eigenschaften der Pigmente wurden in Laminaten bestimmt. Dazu wurde das Dekorpapier mit einem modifizierten Melamintränkharz imprägniert und zu Laminaten verpresst. Das zu beharzende Blatt wurde in der Melaminharzlösung vollständig eingetaucht, danach zwischen 2 Rakel gezogen, um einen bestimmten Harzauftrag zu gewährleisten, und unmittelbar danach im Umlufttrockenschrank bei 130 °C vorkondensiert.
- 20 Der Harzauftrag betrug 120 bis 140 % des Blattgewichts. Das Blatt hatte eine Restfeuchte von ca. 6 Gew.-%. Die kondensierten Blätter wurden mit Phenolharz getränkten Kernpapieren und weiß/schwarzem Underlay-Papier zu Presspaketen zusammengelegt. Für die Beurteilung der Versuchspigmente bestand der Laminataufbau aus 11 Schichten: Dekorpapier, weiß/schwarzes Underlay, Kernpapier, Kernpapier, Kernpapier, weißes
- 25 Underlay, Kernpapier, Kernpapier, Kernpapier, weiß/schwarzes Underlay, Dekorpapier. Das Pressen der Pakete erfolgt mit Hilfe einer Wickert Laminat-Presse Typ 2742 bei einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von 900 N/cm<sup>2</sup> für eine Presszeit von 300 Sekunden.
- Die Messung der optischen Eigenschaften der Lamine erfolgte mit einem handelsüblichen
- 30 Spektralphotometer.
- Zur Beurteilung der optischen Eigenschaften von Schichtpress-Stoffen wurden die Farbwerte der Dekorpapiere (CIELAB L\*, -a\*, -b\*) nach DIN 6174 mit Hilfe des ELREPHO® 3000-Farbmessgeräts über weißem und schwarzem Underlay bestimmt. Die Opazität ist ein Maß für die Lichtdurchlässigkeit oder Transmission des Papiers. Als Maß für die Opazität der
- 35 Lamine wurden folgende Größen gewählt: CIELAB L\*<sub>schwarz</sub>, die 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 der Dekorpapiere gemessen über schwarzem Unterlay-Papier ( $Y_{\text{schwarz}}$ ) und dem Y-Wert gemessen über weißem Unterlay-Papier ( $Y_{\text{weiß}}$ ).

## 5 Testergebnisse

Die Tabelle zeigt die Testergebnisse für Lamine, die mit dem erfindungsgemäßen Pigment (Beispiel) und mit einem Vergleichspigment (Vergleich) hergestellt wurden. Das erfindungsgemäße Pigment weist gegenüber dem Vergleichspigment eine verbesserte  
 10 Opazität auf.

## 15 TABELLE

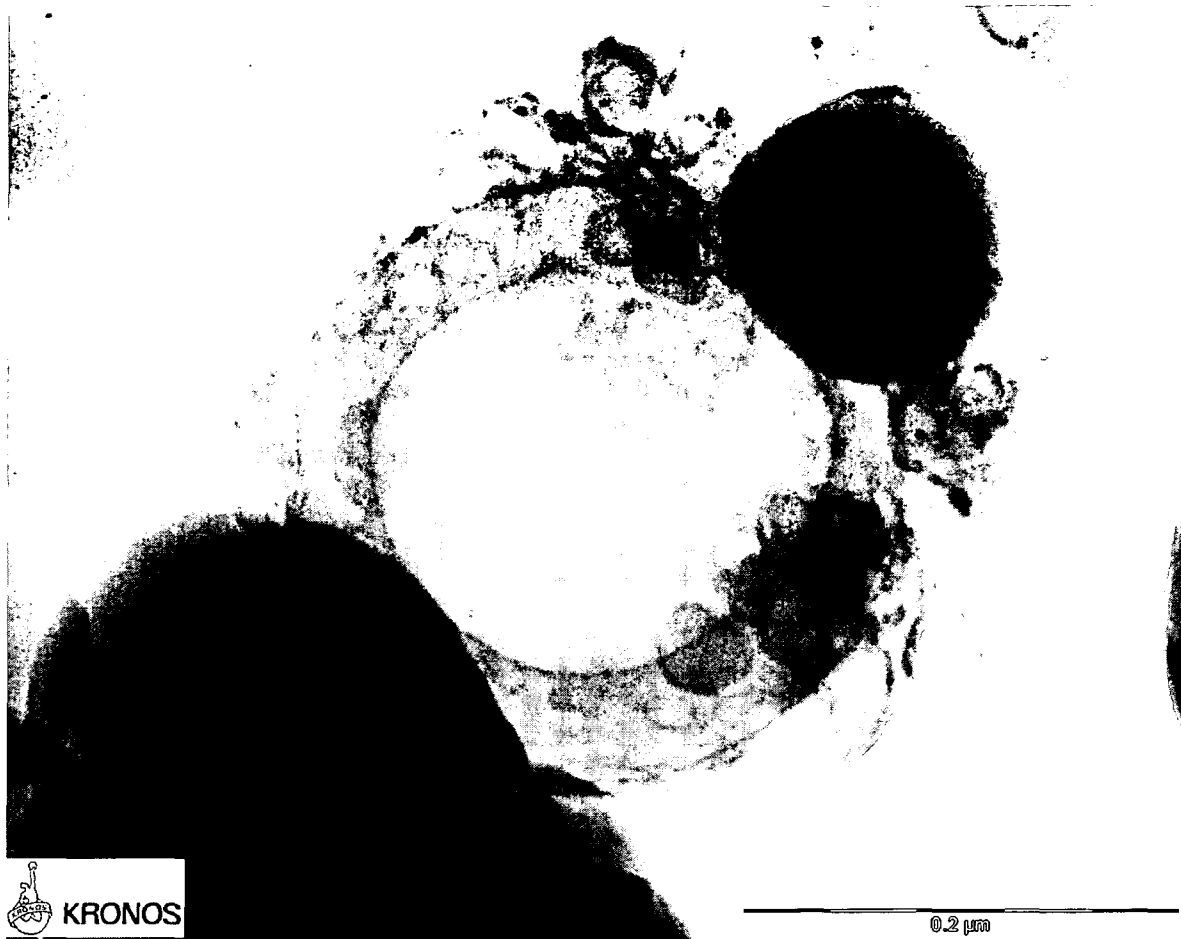
Pigment	Opazität		Retention
	L* <sub>schwarz</sub>	L [%]	[%]
20 Beispiel	90,3	91,1	69
Vergleich	90,1	90,7	71

**PATENTANSPRÜCHE**

1. Titandioxid-Pigment enthaltend Titandioxid-Partikel, wobei sich auf der Partikeloberfläche eine Beschichtung enthaltend Aluminiumphosphat, Aluminiumoxid und Hohlkörper befindet.
2. Titandioxidpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörper einen mittleren Durchmesser von 5 bis 1000 nm aufweisen.
3. Titandioxid-Pigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Aluminiumgehalt der Beschichtung 1,0 bis 9,0 Gew.-% bevorzugt 3,5 bis 7,5 Gew.-% insbesondere etwa 5,5 Gew.-% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt.
4. Titandioxid-Pigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorgehalt der Beschichtung 1,0 bis 5,0 Gew.-% bevorzugt 1,5 bis 3,5 Gew.-% insbesondere 2,0 bis 3,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Titandioxid-Pigmentpartikeln enthaltend die Schritte
  - a) Bereitstellen einer wässrigen Suspension unbeschichteter Titandioxid-Partikel
  - b) Zugabe einer Aluminium- und einer Phosphor-Komponente
  - c) Zugabe einer Komponente enthaltend Hohlkörper,
  - d) Einstellen des pH-Werts der Suspension auf einen Wert in dem Bereich von etwa 4 bis 9.
6. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) der pH-Wert der Suspension mindestens 10 beträgt und in Schritt b) der pH-Wert der Suspension auf mindestens 10 gehalten wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sich in Schritt b) ein pH-Wert der Suspension unter 4 einstellt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlkörper einen mittleren Durchmesser von 5 bis 1000 nm aufweisen.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass  
in einem Schritt e) bei einem pH-Wert von etwa 4 bis 9 eine weitere Aluminiumoxidschicht aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass  
die Summe der zugegebenen Aluminiumverbindungen 1,0 bis 9,0 Gew.-% bevorzugt 3,7 bis 7,5 Gew.-% insbesondere etwa 5,5 Gew.-% gerechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass  
die Summe der zugegebenen Phosphorverbindungen 1,0 bis 5,0 Gew.-% bevorzugt 1,5 bis 3,5 Gew.-% insbesondere 2,0 bis 3,0 Gew.-% gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  beträgt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass  
in Schritt b) gemeinsam mit der Al- und der P-Komponente weitere Metallsalzlösungen von z.B. Ce, Ti, Si, Zr oder Zn in die Suspension gegeben werden.
13. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass  
in einem Schritt f) der End-pH-Wert der Suspension auf etwa 5 bis 8 eingestellt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass  
in Schritt d) eine saure Metallsalzlösung von Ce, Ti oder Zr zum Einstellen des pH-Werts eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass  
in einem nachfolgenden Schritt die Pigmentpartikel mit Nitrat behandelt werden, so dass das fertige Pigment bis zu 1,0 Gew.-% Nitrat enthält.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 15 dadurch gekennzeichnet, dass  
in einem nachfolgenden Schritt die Pigmentpartikel mit einer organischen Substanz gemahlen werden.
17. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Titandioxid-Pigmentpartikeln enthaltend die Schritte
  - a) Bereitstellen einer wässrigen Suspension unbeschichteter Titandioxid-Partikel, wobei der pH-Wert der Suspension mindesten 10 beträgt
  - b) Zugabe einer Aluminium- und einer Phosphor-Komponente, wobei der pH-Wert der Suspension auf mindestens 10 gehalten wird,
  - c) Zugabe von Komponente enthaltend Hohlkörper,
  - d) Einstellen des pH-Werts der Suspension auf einen Wert in dem Bereich von etwa 4 bis 9.
  - e) Aufbringen einer Aluminiumoxid-Schicht bei einem pH-Wert von etwa 4 bis 9.
18. Titandioxid-Pigmentpartikel hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 17.
19. Verwendung des Titandioxid-Pigments nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 18 bei der Herstellung von Dekorpapier.
20. Dekorpapier enthaltend ein Titandioxid-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 18.
21. Verwendung von Dekorpapier, welches ein Titandioxid-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 3, 4, 18 enthält, zur Herstellung von dekorativen Beschichtungsstoffen.
22. Dekorativer Beschichtungsstoff enthaltend Dekorpapier gemäß Anspruch 20.



0.2 μm