



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 992**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/36** (2006.01)

**C01G 23/07** (2006.01)

**C08K 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02718975 .2**

96 Fecha de presentación : **14.02.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1373413**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54

Título: **Método mejorado para producir pigmento duradero de alta opacidad.**

30

Prioridad: **23.02.2001 US 792457**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.05.2010**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.05.2010**

73

Titular/es: **Millennium Inorganic Chemicals, Inc.**  
**20 Wight Avenue, Suite 100**  
**Hunt Valley, Maryland 21030, US**

72

Inventor/es: **Kinniard, Stephen, P. y**  
**Campeotto, Anne**

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 338 992 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método mejorado para producir un pigmento duradero de alta opacidad.

### 5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a métodos para la producción de pigmentos de dióxido de titanio que están encapsulados con una capa de sílice densa y que tienen propiedades ópticas mejoradas.

10 El dióxido de titanio ("TiO<sub>2</sub>"), en virtud de su alto índice de refracción y baja reactividad, se ha convertido en el principal pigmento blanco del comercio. Sin embargo, el dióxido de titanio es también un fotocatalizador que puede contribuir a la destrucción de aglutinantes poliméricos en polímeros en los que se incorpora. Los productores de pigmentos de dióxido de titanio (también denominados pigmentos de "titania") han desarrollado varios tratamientos de superficie mediante los cuales se añaden compuestos orgánicos e inorgánicos a la base de titania de partida tanto para  
15 reducir la actividad fotocatalítica como para mejorar el grado en el que se dispersa el pigmento. Los tratamientos de superficie inorgánicos típicos se precipitan habitualmente en una disolución acuosa como óxidos u óxidos hidratados de elementos incluyendo titanio, aluminio, fósforo, zirconio, estaño y silicio, o mezclas de los mismos.

De las opciones disponibles, hasta la fecha sólo los tratamientos con sílice han podido suministrar una durabilidad  
20 máxima a nivel comercial. Más particularmente, se requiere que la sílice se precipite en forma densa para optimizar la durabilidad. Desafortunadamente, los tratamientos con sílice densa no han podido igualar la opacidad que puede obtenerse con otros tratamientos de superficie inorgánicos tales como con titania y zirconia. Puesto que el papel principal del dióxido de titanio ha sido como opacificante, el mercado se ha dividido en dos clases generales de grados de opacidad alta o "universal" y "duradera". Mientras que ha habido un movimiento hacia grados de opacidad superior  
25 con tratamiento con sílice densa a lo largo de la última década, la opacidad se mejora habitualmente reduciendo el nivel de sílice respecto a lo establecido normalmente en los grados "superduraderos" de titania de referencia.

Se describen en la técnica anterior tratamientos con sílice densa de óxidos, incluyendo dióxido de titanio. También se conocen métodos para mejorar la óptica o dispersabilidad de un pigmento tratado con sílice densa, incluyendo por  
30 ejemplo, mediante la adición de una capa de acabado de alúmina o usando combinaciones de sílice densa y porosa.

El documento EP-A-0444798 da a conocer un proceso para preparar un pigmento de TiO<sub>2</sub>, que comprende varias fases de lavado y una etapa de filtración para eliminar la sal. El TiO<sub>2</sub> se recubre con SiO<sub>2</sub>.

35 Se ha encontrado que el uso de una etapa de molienda tras el tratamiento con sílice densa y el lavado, pero antes del secado, produce un pigmento que tiene una buena distribución de tamaño de partícula. El uso de estabilizantes estéricos tales como sales de metales alcalinos de ácidos grasos orgánicos para tratamientos con sílice se ha usado para preparar partículas insolubles en agua no aglomeradas que tienen un recubrimiento de sílice amorfa densa. El uso de vibraciones ultrasónicas durante al menos parte de la precipitación de sílice densa también se ha usado para  
40 producir recubrimientos satisfactorios de sílice densa sobre partículas inorgánicas a una temperatura moderada y a una tasa aceptable. También se ha intentado el uso de precursores monoméricos, tales como ortosilicato de tetraetilo, para obtener un recubrimiento de sílice densa sustancialmente homogéneo y uniforme, con la esperanza de reducir los niveles de tratamiento y producir un brillo superior.

45 Aunque los procesos mencionados anteriormente intentan superar el compromiso entre brillo, óptica y durabilidad, ninguno ha desarrollado un proceso que supere realmente el problema y proporcione un pigmento recubierto con sílice densa sumamente duradero con buenas propiedades ópticas y de brillo.

### Sumario de la invención

50 La invención se refiere a un pigmento de dióxido de titanio mejorado que incorpora un recubrimiento de sílice densa y a su proceso de producción. El pigmento se produce preferiblemente a partir de una base de titania del proceso con cloruro en el que el proceso de producción comprende las siguientes etapas en el orden mencionado: (a) eliminación parcial o sustancial de la sal de la descarga del oxidante; (b) adición de un dispersante; (c) molienda para producir una  
55 suspensión sumamente desaglomerada, sumamente dispersada, seguido por tratamiento de superficie con sílice densa.

Los pigmentos preparados usando el proceso de la invención muestran una óptica equivalente a pigmentos de alta opacidad y alto brillo y mantienen la durabilidad de los pigmentos tratados con sílice densa más convencionales.

### 60 Descripción detallada de la invención

La tecnología de sílice densa ha existido desde hace aproximadamente cuatro décadas y hasta ahora no ha podido aplicarse satisfactoriamente sin un cierto compromiso para las propiedades del pigmento, habitualmente brillo y opaci-  
65 dad. Experimentos para entender mejor la causa de la escasa opacidad cuando se utilizan tratamientos con sílice densa han identificado que la causa de la escasa opacidad incluye la aglomeración o "adhesión" de las partículas juntas tras la adición de silicato a la suspensión de TiO<sub>2</sub>. La presente invención expone varias etapas y su secuencia para recubrir satisfactoriamente pigmentos de titania con recubrimientos de sílice densa y que evitan la aglomeración, y por lo tanto los efectos perjudiciales sobre el brillo y la opacidad.

## ES 2 338 992 T3

El dióxido de titanio se produce comercialmente o bien por la vía de sulfato o bien por la vía de cloruro. De estas dos vías, la vía de cloruro ha establecido un claro dominio en cuanto a la economía y el rendimiento del producto. La gran mayoría de la capacidad en el futuro se producirá por la vía de cloruro, de hecho es poco probable que se construya ninguna planta de la vía de sulfato adicional en ninguno de los principales países industrializados. La capacidad de producción de pigmentos utilizando tecnología de sílice densa sin comprometer ni la durabilidad ni la óptica en plantas del proceso de cloruro es uno de los principales focos de la industria de dióxido de titanio.

El proceso de cloruro, mediante el cual se hace reaccionar tetracloruro de titanio con oxígeno en un reactor a alta temperatura (la reacción de oxidación), seguido por un rápido enfriamiento en un tramo de tubería, algunas veces denominada tubería de escape, se conoce bien y no requiere una explicación detallada. Sin embargo, hay dos etapas que son críticas para las plantas de cloruro modernas y que tienen un impacto significativo sobre la producción de pigmento tratado con sílice densa utilizando una base preparada en estas plantas.

Prácticamente todas las plantas de pigmento por cloruro industriales utilizan aluminio como aditivo clave durante la oxidación, normalmente como cloruro de aluminio, que se añade o bien con el tetracloruro de titanio o bien con el oxígeno. El cloruro de aluminio actúa para fomentar la formación de cristal de rutilo y también produce una base que es menos fotoactiva. Debido a las condiciones de reacción, la base se enriquece normalmente en compuestos de aluminio en la superficie. Aunque normalmente sólo se añade un 0,5-2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , expresado como porcentaje en peso con respecto al  $\text{TiO}_2$ , la mayoría se encuentra en la superficie y está razonablemente hidratado particularmente después de entrar en contacto con agua después de la etapa de oxidación. La descarga del oxidante se mezcla normalmente con agua para formar una suspensión que entonces se procesa en etapas posteriores tales como molienda en húmedo y tratamiento de superficie. El pH de la suspensión es normalmente un pH de aproximadamente 3,5 - 4 debido al tamponamiento por parte del aluminio. La base "de partida" tiene normalmente un punto isoelectrico de aproximadamente 7-8.

El segundo factor común para todos los procesos de oxidación es la necesidad de extinguir rápidamente la reacción a medida que el producto sale del reactor para evitar un crecimiento de partícula indeseable. Esto se logra comúnmente por el producto de la reacción que entra en una tubería de escape enfriada desde el exterior para enfriar rápidamente la corriente de gas de salida y las partículas de dióxido de titanio arrastradas. Para garantizar una buena transferencia de calor comúnmente se añade un agente de erosión en la corriente gaseosa caliente para eliminar cualquier acumulación en exceso de pigmento sobre la pared interna de la tubería de escape de enfriamiento. Agentes de erosión comunes incluyen arena, NaCl, KCl, CsCl y partículas de dióxido de titanio compactadas. La técnica anterior también enseña que una distribución de tamaño de partícula bimodal de agente de erosión es particularmente eficaz que el uso de sal presenta beneficios con respecto al uso de arena, incluyendo una abrasión reducida de la tubería de escape y una reducción significativa de la caída de presión sobre el filtro de bolsa usado para separar las partículas de titanio del cloro.

Puede usarse arena o  $\text{TiO}_2$  calcinado o compactado para erosionar la tubería de escape para mantener una transferencia de calor eficaz. En este caso el contenido en sal de la suspensión será menor, sin embargo todavía quedan fuentes de sal. El cloro residual y posiblemente cloruro de aluminio que no ha reaccionado o incluso el tetracloruro de titanio darán como resultado formación de sal a medida que aumenta el pH desde el pH ácido natural de la descarga del oxidante de partida hasta el intervalo de pH alcalino en el que se realizan los tratamientos con sílice densa. Se usa una base tal como hidróxido de sodio para aumentar el pH, dando como resultado la formación *in situ* de NaCl. La cantidad de sal generada de esta forma puede ser significativa, con niveles de hasta aproximadamente el 1% de NaCl en peso por peso (p/p) con respecto a  $\text{TiO}_2$ .

Los tratamientos con sílice densa se realizan normalmente en condiciones alcalinas, siendo el pH a menudo de aproximadamente 9-10 antes de añadir el silicato. En estas condiciones es poco probable que pueda obtenerse una suspensión sumamente dispersada debido al punto isoelectrico relativamente alto de la base. La adición de silicato a una suspensión que contiene floculos da como resultado la formación de silicatos de aluminio lo que adhiere eficazmente las partículas juntas. Estos enlaces de silicato de aluminio son difíciles de romper en condiciones de molienda convencionales tales como molienda de energía fluida, o "micronizado". El recubrimiento posterior con más sílice, a medida que se deposita el silicato soluble sobre la superficie de la partícula, se produce un producto que es particularmente difícil de micronizar.

Se ha demostrado mediante medición del tamaño de partícula durante el tratamiento que la adición de silicato a una suspensión de la descarga del oxidante da como resultado la aglomeración de las partículas. Para evitar esta aglomeración, se preparó una suspensión sumamente dispersada (i) neutralizando y lavando la descarga del oxidante de partida para reducir substancialmente el contenido en sal; (ii) resuspendiendo la descarga neutralizada, lavada (también la base) con agua que contiene un dispersante y (iii) moliendo la mezcla resultante para producir una suspensión dispersa sumamente estable. La adición de silicato a esta suspensión no dio como resultado ninguna aglomeración según se midió mediante el tamaño de partícula, y dio como resultado un pigmento después del lavado, secado y micronizado, con una distribución de tamaño de partícula equivalente a un pigmento tratado con sulfato de titanio y alúmina, un tratamiento de propósito general que se sabe que proporciona una opacidad excelente.

El nivel de sal al que se produce la aglomeración tras la adición de silicato es una función del grado de floculación de la suspensión. Mediciones de la viscosidad frente a la concentración de sal en una suspensión dispersada con un 0,2% de fosfato muestran un claro punto de inflexión a aproximadamente 7 gramos por litro de NaCl. Por encima

## ES 2 338 992 T3

de esta concentración, la viscosidad aumenta constantemente debido a los grados superiores de floculación. Como tal, existe un límite superior de 7 gramos por litro NaCl para minimizar la floculación. A veces es común referirse a la concentración de sal como un porcentaje con referencia a la concentración de  $\text{TiO}_2$  de la suspensión. Por lo tanto, para una suspensión con 300 gramos por litro de  $\text{TiO}_2$  (una concentración típica de tratamiento de superficie), una concentración de NaCl de 7 gramos por litro equivale al 2,2% de NaCl p/p con respecto al  $\text{TiO}_2$ . A 700 gpl de  $\text{TiO}_2$ , esta misma concentración equivale tan sólo al 0,8% de NaCl p/p con respecto al  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, cuanto mayor es la concentración de  $\text{TiO}_2$  deseada, menor necesita ser la concentración de sal cuando se expresa como porcentaje de la concentración de  $\text{TiO}_2$  para evitar que se supere la concentración absoluta de 7 gramos por litro (gpl) de NaCl. Normalmente, la mayor concentración de interés estará en la fase de molienda en húmedo, en la que se ponen en práctica concentraciones de aproximadamente 1000 gramos por litro de  $\text{TiO}_2$ . Para lograr una suspensión bien dispersada durante esta fase de molienda la concentración de NaCl no debe superar el 0,5% p/p con respecto a  $\text{TiO}_2$ . Debe tenerse en cuenta el volumen ocupado por las partículas de  $\text{TiO}_2$  al calcular la cantidad de sal.

Durante el tratamiento de superficie de la base, se introduce sal en la suspensión en forma de productos químicos de tratamiento tales como silicato de sodio y ácidos tales como HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Estas sales pueden introducir floculación de la misma manera que las sales presentes en la base de la etapa de oxidación. Utilizando una concentración de 7 gpl de NaCl como un umbral, esto equivale a 3,74 gpl de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Para un silicato de sodio típico con una razón de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 3,2, esta concentración corresponde a 12 gpl de  $\text{SiO}_2$ . A una concentración de  $\text{TiO}_2$  de 300 gpl, esto es equivalente al 4% de  $\text{SiO}_2$ . Es decir, puede añadirse hasta un 4% de  $\text{SiO}_2$  como silicato de sodio a una suspensión que contiene 300 gpl de  $\text{TiO}_2$  y permanecer por debajo del umbral de 7 gpl de NaCl. Por encima este nivel se producirá finalmente algo de floculación. Esto es en la circunstancia en la que hay NaCl despreciable presente en la suspensión inicial antes de la adición de silicato. Cualquier sal residual tendrá un efecto aditivo y reducirá la cantidad de  $\text{SiO}_2$  que puede depositarse mientras las partículas están en un estado dispersado. Incluso cuando no se usa sal para erosionar la tubería de escape, la sal generada por la neutralización de cloruros residuales cuando se ajusta el pH desde el carácter ácido natural de la descarga del oxidante hasta el entorno alcalino requerido para los tratamientos con sílice todavía puede ser perjudicial. Por ejemplo, con un 0,5% de NaCl residual (p/p con respecto al  $\text{TiO}_2$ ), la cantidad máxima de  $\text{SiO}_2$  que puede añadirse antes de que pueda producirse floculación se reduce hasta el 2,8% suponiendo una concentración de  $\text{TiO}_2$  de 300 gpl. Por lo tanto es deseable operar con la menor concentración de sal práctica antes del tratamiento de superficie para permitir que se obtenga el máximo beneficio de la concentración de sal reducida.

No es práctico eliminar totalmente toda la sal de la suspensión o base, ya que algunos iones residuales estarán siempre presentes. Tal como se mencionó anteriormente, es deseable operar con la menor concentración de sal práctica antes del tratamiento de superficie. En consecuencia, la presente invención sólo requiere la eliminación de la parte de la sal que es comercialmente práctica. Se contempla que se eliminará una cantidad sustancial de la sal en la base, pero la base no estará totalmente libre de sal. Se lograrán beneficios de la invención si la base está substancialmente libre de sal; es decir, se toman medidas comercialmente prácticas para eliminar una cantidad sustancial de la sal. Preferiblemente, una base en la que se ha usado agua suficiente para al menos reemplazar el volumen teórico de líquido contenido en la torta de filtración será suficiente. Por ejemplo, una torta de filtración con un contenido en sólidos del 50% contendrá 50 gramos de líquido por cada 50 gramos de  $\text{TiO}_2$ . El lavado de esta torta con agua suficiente (en este caso 50 gramos) para reemplazar el agua salada cumplirá con el requisito de "sustancialmente libre de sal". El contenido en sólidos de la descarga del oxidante, cuando se neutralizan y se extrae el agua, será normalmente del 50-60% para la filtración a vacío y superior al 60% para la filtración a presión. En la práctica puede usarse un ligero exceso con respecto al volumen de reemplazo teórico para garantizar una calidad de producto contante. Se prefiere usar agua desionizada para el lavado.

Se ha encontrado que, cambiando el orden de estas tres etapas ((i) neutralizar y lavar la descarga del oxidante de partida para reducir sustancialmente el contenido en sal; (ii) resuspender la descarga neutralizada, lavada, con agua que contiene un dispersante y (iii) moler la mezcla resultante para producir una suspensión dispersada sumamente estable), se obtiene como resultado un producto final significativamente diferente. Asimismo, la adición de un dispersante sin reducir el contenido en sal no garantiza una suspensión sumamente dispersada, incluso seguido por una etapa de la molienda en húmedo.

De manera ideal la secuencia es eliminar en primer lugar la sal soluble, preferiblemente mediante filtración o dilución y sedimentación ya que la descarga del oxidante es bastante sensible a estos procesos. El método preferido es neutralizar y lavar la descarga del oxidante utilizando un filtro. Cualquier tipo de filtro es adecuado para el proceso. Ejemplos típicos son los filtros rotativos a vacío, filtros de presión o filtros de membrana. El nivel de sal se reduce substancialmente, por el cual se entiende un nivel fácilmente obtenido por la práctica normal de filtración mediante la cual se reemplaza sustancialmente el agua salada en la torta de filtración por agua limpia, con una razón de lavado de al menos uno a uno basándose en el líquido contenido dentro de la torta de filtración.

Entonces, la base con un contenido en sal substancialmente reducido se resuspende con un agente de dispersión. Para los fines de esta descripción, la expresión "agente de dispersión" o "dispersante" incluye estabilizantes de dispersión tales como ácidos y otros agentes que permiten o potencian las dispersiones "naturales". Cualquier tipo de agente de dispersión es adecuado aunque dispersantes comunes tales como fosfatos; ácido cítrico y sus sales tales como citrato de sodio; y aminas son bastante adecuados. También pueden usarse mezclas de agentes de dispersión. Dispersantes adecuados, incluyendo los añadidos normalmente a suspensiones de dióxido de titanio para molienda con arena y la molienda en húmedo, se conocen bien o pueden determinarse fácilmente por los expertos en la industria. Se hace referencia a algunos dispersantes adecuados en publicaciones tales como "Titanium Its Occurrence, Chemistry and

## ES 2 338 992 T3

Technology”, de Jelks Barksdale, 2ª Ed., 1966, The Ronald Press Co. Otros ejemplos de dispersantes para la molienda en húmedo pueden encontrarse en las patentes estadounidenses n.ºs 4.052.223; 4.447.271; 5.203.916 y 5.730.796.

5 La cantidad de agente de dispersión no es crítica, excepto que se añade la cantidad suficiente para producir una dispersión estable. El nivel o la cantidad apropiada de agente de dispersión puede obtenerse fácilmente mediante pruebas tales como pruebas de demanda de dispersante utilizando un gráfico de viscosidad frente a cantidad de dispersante añadido. Esta prueba se conoce bien en la industria de pigmentos y será familiar para los expertos en la técnica.

10 Puede usarse un ácido, tal como ácido clorhídrico, para actuar como el agente de dispersión. Cuando el agente de dispersión es un ácido, es preferible añadir la fuente de sílice, por ejemplo silicato de sodio, directamente a la base molida en húmedo ácida en lugar de aumentar el pH antes de la adición del silicato. Normalmente hay una alcalinidad adecuada en la disolución de silicato para aumentar el pH hasta el entorno alcalino favorable para el tratamiento de superficie con sílice densa. Debido a la superficie rica en alúmina sobre las partículas de titanio, el punto isoeléctrico es suficientemente alto para que simplemente reducir el pH puede aumentar la carga superficial de manera suficiente  
15 para producir una dispersión estable. Sorprendentemente se ha encontrado que aunque la suspensión pasa por un punto de carga nula tras la adición de disolución de silicato (las dispersiones estabilizadas ácidas tienen una carga positiva mientras que las condiciones alcalinas requeridas para los tratamientos con sílice dan como resultado partículas con una carga negativa), se reduce sustancialmente la aglomeración en comparación con tratamientos convencionales.

20 Preferiblemente la suspensión con agente de dispersión añadido será una suspensión alcalina, normalmente un pH en el intervalo de aproximadamente 7-10. Esto garantiza que la suspensión permanecerá por encima del punto isoeléctrico antes de cualquier adición de silicato y es la condición más estable.

25 La tercera etapa es moler la suspensión. La molienda se realiza preferiblemente en la medida necesaria para lograr una suspensión sumamente dispersada. Se prefiere un molino con medios tal como un molino de arena o molino con medios horizontal. Estos procesos de molienda son familiares para los expertos en la técnica, así como otros procesos de molienda adecuados. Uno de los beneficios derivados de la eliminación mediante lavado de sales solubles es que pueden obtenerse concentraciones de sólidos sustancialmente superiores para la misma viscosidad y da como resultado un rendimiento aumentado en la fase de molienda en húmedo. La etapa de la molienda se usa tanto para romper  
30 los agregados sobredimensionados y para dispersar el dióxido de titanio. Dado que el silicato recubrirá cualquier aglomerado con una envuelta de sílice densa es deseable generar una suspensión en la molienda en húmedo con un bajo nivel de partículas gruesas. La operación a contenidos en sólidos superiores permite tiempos de residencia aumentados para un rendimiento dado y es por tanto beneficiosa para un alto grado de molienda que se alcanza.

35 El producto obtenido después de la etapa de molienda en húmedo consiste en una suspensión sumamente dispersada que es estable para la adición de silicato y no se aglomera con hasta un 5% de silicato añadido (expresado como % de SiO<sub>2</sub> con respecto al TiO<sub>2</sub>) y sólo muestra una modesta aglomeración a niveles de hasta al menos un 15% de silicato. Sorprendentemente, incluso cuando la disolución de silicato (que también es una fuente de sal) se añade a la suspensión sumamente dispersada en una cantidad para aumentar la conductividad hasta niveles similares a la  
40 suspensión que no se ha lavado, la aglomeración se reduce mucho.

45 La utilización de la suspensión sumamente dispersada del proceso descrito para pigmentos tratado con sílice densa también tiene otros beneficios. Después de completar el tratamiento de superficie, se lava el pigmento para eliminar sales solubles y se seca antes de la micronización para producir el producto de TiO<sub>2</sub> final. La aglomeración que se produce normalmente tras la adición de silicato soluble a una suspensión que contiene partículas floculadas da como resultado una torta de filtración que tiene una estructura de tipo red que tiene un alto contenido en agua.

50 La adición de silicato a una suspensión sumamente dispersa no forma esta estructura de red y posteriormente el contenido en sólidos del pigmento tras el tratamiento de superficie y el lavado es sustancialmente superior. Esto reduce la energía requerida para secar y puede conducir a beneficios de rendimiento significativos cuando el secado es un cuello de botella del proceso.

55 El tratamiento de superficie con sílice densa puede ser o bien continuo o bien por lotes, y no es particularmente crítico siempre que las condiciones de tratamiento puedan producir una encapsulación con sílice densa de las partículas de pigmento. Tanto los métodos de “todo incluido” como de “co-adición” son adecuados. En el método de “todo incluido”, se añade todo el silicato (siendo los silicatos de sodio o potasio ejemplos comunes) a la suspensión seguido por neutralización con un ácido, tal como ácido clorhídrico o sulfúrico. En el método de “co-adición”, el silicato y el ácido se añaden simultáneamente para mantener un pH objetivo para la deposición de sílice. La co-adición de silicato y ácido tiene una ventaja porque para cualquier nivel dado de sílice, se minimiza la fuerza iónica durante el tratamiento.  
60 Esto permite depositar un nivel superior de sílice antes de que se produzca la aglomeración debido a la sal formada *in situ* mediante los propios productos químicos del tratamiento de superficie. Sin embargo, la co-adición de silicato presenta problemas cuando se pone en práctica, particularmente en un entorno industrial. El principal problema es que la propia sonda de pH se recubre con una capa de sílice densa y rápidamente puede llegar a no ser precisa. Como el control del pH es una etapa crítica en un tratamiento de co-adición, esto puede conducir a un mal control de  
65 tratamientos y también es una fuente de alto mantenimiento. Los tratamientos por lotes pueden superar en gran medida estas debilidades ya que no se requiere una medición de pH durante gran parte de la neutralización de silicato siempre que el flujo de ácido se controle bien.

## ES 2 338 992 T3

Se ha encontrado que los beneficios de los métodos tratamiento con silicato tanto de todo incluido como de co-adición pueden obtenerse con un tratamiento con sílice dividido. En este proceso, se añade una fracción del silicato a la suspensión sumamente dispersada y entonces se añade ácido para recubrir esta sílice sobre las partículas reduciendo el pH hasta un nivel mediante el que se precipita sustancialmente la sílice. Es deseable un pH inferior a aproximadamente 10, aunque debe tenerse cuidado de no disminuirlo demasiado o puede obtenerse como resultado la aglomeración de partículas. Normalmente, el pH debe ser superior a aproximadamente 7 tras haber añadido el ácido. Se añade el resto del silicato a la suspensión y se realiza la neutralización con ácido de la manera convencional. Se ha encontrado que recubriendo en primer lugar una parte de la sílice sobre la superficie de las partículas de pigmento, la suspensión es más tolerante a la adición de silicato adicional y resiste la aglomeración.

La cantidad añadida en cada etapa depende del nivel de sílice total seleccionado como objetivo. A niveles inferiores a aproximadamente el 3% de sílice, no se deriva ningún beneficio de la división de la adición de sílice en dos etapas ya que no se produce aglomeración significativa en un tratamiento con silicato de todo incluido en una única etapa. A niveles totales superiores a aproximadamente el 3%, se ha encontrado que un nivel de silicato inicial de aproximadamente un 2% es satisfactorio. Si se requieren niveles particularmente altos de sílice, puede ser beneficioso dividir la adición de sílice en 3 o más etapas.

Se realizan tratamientos con sílice densa mediante el método o bien continuo o bien por lotes. En el tratamiento por lotes, se carga la base de  $\text{TiO}_2$  en un recipiente y se añaden los reactivos en la secuencia deseada, descargándose el producto tratado al final del tratamiento. En el tratamiento continuo, se mantiene un flujo continuo de base de  $\text{TiO}_2$  a través de un grupo de recipientes conectados en serie añadiéndose los reactivos en la secuencia deseada a los recipientes, con una descarga continua de producto tratado desde el recipiente final. Alternativamente, puede usarse un tubo o tubería largo a través del cual se hace pasar la base de  $\text{TiO}_2$  añadiéndose los reactivos en diferentes puntos a lo largo de la tubería.

No es crítico si se usa el método continuo o por lotes para el tratamiento con sílice densa, siempre que se use una base preparada mediante eliminación de sal, dispersión y molienda en húmedo como material de partida para el tratamiento. Es deseable tener una buena agitación para garantizar un mezclado rápido de los productos químicos de tratamiento, particularmente el ácido usado para neutralizar el silicato. Esto evita zonas de alta concentración de ácido y una precipitación de sílice escasa, no controlada. Una suspensión con una baja viscosidad es sumamente beneficiosa. La base preparada mediante eliminación de sal, dispersión y molienda en húmedo tiene una baja viscosidad. Adicionalmente, evitando la formación de una estructura en red tras la adición de silicato y manteniéndola dispersada como partículas diferenciadas, la viscosidad permanece baja y garantiza un mezclado excelente para lograr una deposición de silicato controlada. Puede ser posible utilizar la baja viscosidad de la suspensión tratándola a una concentración de sólidos superior. Esto puede ser beneficioso aumentando el rendimiento para o bien un tiempo de ciclo dado en tratamientos por lotes o bien una velocidad de flujo dada en tratamientos continuos. Alternativamente, puede utilizarse la concentración de sólidos superior para aumentar la deposición de sílice o el tiempo de curado para garantizar una encapsulación óptima.

Se realizaron mediciones del tamaño de partícula usando una técnica propia que mide la absorbancia de una suspensión diluida de partículas a varias longitudes de onda y calcula la media y la desviación estándar suponiendo una distribución de tamaño de partícula logarítmica normal basada en la teoría de Mie de la dispersión de luz. El método de prueba tiene un límite superior medio de 0,45 micrómetros (micras), sin embargo para el fin de este trabajo esto no fue una limitación ya que el tamaño de partícula deseado es de aproximadamente 0,3 micrómetros (micras).

Se mide la actividad fotocatalítica usando la reacción establecida mediante la cual el isopropanol se oxida para dar acetona en presencia de  $\text{TiO}_2$  y una fuente de UV. Se expone una mezcla agitada de manera continua de 4 gramos de pigmento en 20 ml de isopropanol a una lámpara UV durante 2 horas. Se centrifuga la disolución resultante y se analiza una muestra del sobrenadante mediante cromatografía de gases para detectar la acetona. Cuanto más fotocatalítico sea el pigmento (es decir, cuanto peor sea la durabilidad), mayor será la concentración de acetona tras la exposición.

Se mide la intensidad de coloración combinando 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo) flexible que contiene negro de humo con 4 partes en peso de pigmento en un molino de dos rodillos. La malla gris que se produce se prensa en una prensa de calor para preparar una superficie plana lisa para la medición del color. Se leen los valores de  $L^*$  y  $b^*$  en un colorímetro Hunterlab. Un valor de  $L^*$  alto es indicativo de una alta opacidad y un valor de  $b^*$  más negativo es indicativo de un tamaño de partícula más pequeño o de un grado de aglomeración reducido.

Los siguientes ejemplos exponen realizaciones preferidas de la invención. Estas realizaciones son meramente ilustrativas y no pretenden ni debe interpretarse que limitan la invención reivindicada en ningún modo.

### Ejemplo comparativo 1

Se molió con arena la descarga del oxidante que se había suspendido con agua hasta una concentración de aproximadamente 650 gramos por litro y dosificado con peróxido de hidrógeno para que reaccionara con el gas cloro residual, para reducir la fracción gruesa. Se tamizó esta suspensión y se calentó hasta  $85^\circ\text{C}$  a una concentración de 300 gramos por litro (gpl). Se ajustó el pH hasta 9,5 con NaOH seguido por disolución de silicato de sodio en cantidad suficiente para lograr un 2,8% de  $\text{SiO}_2$  con respecto al  $\text{TiO}_2$ . Se tomaron muestras de la suspensión calentada inmediatamente antes y después de la adición de silicato y se midieron para determinar el tamaño de partícula (micras).

## ES 2 338 992 T3

Antes del silicato	Tras el silicato
0,296	>0,45

Se observa que tras la adición de silicato el tamaño de partícula es significativamente mayor.

### Ejemplo 1

Se suspendió la descarga del oxidante con agua tras el tratamiento con peróxido y se ajustó hasta 600 gpl. Se neutralizó la suspensión hasta un pH de 7-7,5 con 200 gpl de disolución de NaOH y se calentó hasta 60-70°C. Se extrajo el agua de esta base neutralizada en un filtro de vacío y se lavó con 1,5 gramos de agua desmineralizada caliente por cada gramo de TiO<sub>2</sub> presente en la suspensión. Se resuspendió esta suspensión lavada, que estaba sustancialmente libre de sal, con hexametáfosfato de sodio equivalente al 0,2% expresado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub> y se ajustó hasta 600 gpl. Se molió en húmedo esta suspensión para producir una suspensión sumamente dispersada de titanía. El pH de la suspensión era de aproximadamente 8 tras la molienda en húmedo.

Se diluyó la suspensión hasta 300 gpl y se tamizó para separarla de los medios de molienda. Se ajustó el pH de la suspensión hasta pH 9 seguido por calentamiento hasta 85°C. Se añadió disolución de silicato de sodio en incrementos equivalentes al 1% de SiO<sub>2</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub> y se tomaron muestras para determinar el tamaño de partícula tras cada adición. Los tamaños medidos se presentan en tabla a continuación.

Incremento	Micrómetros de tamaño medio (micras)
Antes del silicato (blanco)	0,276
1% de SiO <sub>2</sub>	0,280
2% de SiO <sub>2</sub>	0,280
3% de SiO <sub>2</sub>	0,280
4% de SiO <sub>2</sub>	0,280
5% de SiO <sub>2</sub>	0,280
6% de SiO <sub>2</sub>	0,292
7% de SiO <sub>2</sub>	0,294
8% de SiO <sub>2</sub>	0,298
9% de SiO <sub>2</sub>	0,302
10% de SiO <sub>2</sub>	0,304
11% de SiO <sub>2</sub>	0,306
12% de SiO <sub>2</sub>	0,310
13% de SiO <sub>2</sub>	0,314
14% de SiO <sub>2</sub>	0,314
15% de SiO <sub>2</sub>	0,316

## ES 2 338 992 T3

Se observa que usando base que se ha lavado, se le ha añadido dispersante y se ha molido en húmedo, incluso con el volumen de silicato equivalente al 15% de SiO<sub>2</sub>, se reduce sustancialmente la aglomeración en comparación con el ejemplo comparativo 1 en el que se produjo aglomeración macroscópica con sólo el 2,8% de equivalente de sílice.

### 5 Ejemplo 2

Se suspendió la descarga del oxidante con agua tras el tratamiento con peróxido y se ajustó hasta 300 gpl. Se calentó la suspensión hasta 70°C y se neutralizó hasta un pH de entre 7 y 7,5 con 200 gpl de disolución de NaOH. Se extrajo el agua de esta base neutralizada en un filtro de vacío y se lavó con 1,5 gramos de agua desmineralizada caliente por cada gramo de TiO<sub>2</sub> presente en la suspensión. Esta suspensión lavada, que estaba sustancialmente libre de sal, se resuspendió con hexametáfosfato de sodio equivalente al 0,2% expresado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub> y se ajustó hasta 600 gpl. Se molió en húmedo esta suspensión para producir una suspensión sumamente dispersada de titania. El pH de la suspensión era de aproximadamente 8 tras la molienda en húmedo.

Se diluyó la suspensión hasta 300 gpl y se tamizó para separar los medios de molienda. Se calentó la suspensión hasta 85°C. No se realizó ningún ajuste de pH adicional antes de la adición de silicato. Se añadió silicato de sodio en cantidad suficiente para lograr un 2,7% de SiO<sub>2</sub> con respecto al TiO<sub>2</sub>. Como con el ejemplo comparativo 1, se tomaron muestras antes y después de la adición de silicato y se midieron para determinar el tamaño de partícula.

<b>Antes del silicato</b>	<b>Tras el silicato</b>
0,274	0,276

De nuevo, se observa que la base que se había neutralizado, lavado, dispersado y molido con arena era muy estable frente a la adición de silicato.

Tras la adición de silicato de sodio, se precipitó la sílice sobre las partículas de titania añadiendo lentamente HCl a lo largo de aproximadamente 1 hora. Se tomaron muestras durante toda la neutralización hasta que se alcanzó un pH de aproximadamente 8. No se realizaron pruebas del tamaño de partícula adicionales por debajo de pH 8 ya que las muestras tienden a flocular a pH inferiores. Se requirió un total de 80 ml de HCl para reducir el pH hasta 8. Se midió el tamaño de partícula cada 10 ml.

<b>ml de HCl</b>	10	20	30	40	50	60	70	80
<b>Tamaño medio</b>	0,276	0,278	0,278	0,278	0,278	0,280	0,280	0,282

Se observa que hay un crecimiento insignificante en el tamaño de partícula durante toda la precipitación de sílice. Se recubrió cada partícula con una envuelta de sílice densa que permanecía sumamente dispersada.

### 50 Ejemplo 3

Se neutralizó, lavó, dispersó y molió en húmedo la descarga del oxidante como en el ejemplo 2. Se ajustó esta base hasta 300 gpl y se calentó hasta 85°C. Se añadió silicato de potasio en cantidad suficiente para lograr un 4,5% de SiO<sub>2</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub>. Se añadió lentamente HCl a lo largo de aproximadamente 1 hora para precipitar la sílice sobre las partículas de titania. Se midió el tamaño de partícula durante todo el tratamiento hasta que se alcanzó un pH de 8 durante la etapa de adición de HCl. La tabla a continuación presenta los tamaños de partícula tal como se midieron.

<b>Etapas</b>	Antes del silicato	Tras el silicato	1/5 de HCl	2/5 de HCl	3/5 de HCl	4/5 de HCl	5/5 de HCl
<b>Tamaño medio</b>	0,278	0,280	0,292	0,368	0,418	>0,45	>0,45

Se observa que el tamaño de partícula no se ve particularmente afectado por la adición de la disolución de silicato, sin embargo se observa un crecimiento significativo tras haber añadido aproximadamente dos quintos del ácido.

## ES 2 338 992 T3

### Ejemplo 4

Se neutralizó, lavó, dispersó y molió en húmedo la descarga del oxidante como en el ejemplo 2. Se ajustó la base hasta 300 gpl y se calentó hasta 85°C. Se añadió silicato de sodio en cantidad suficiente para lograr un 4,5% de SiO<sub>2</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub>. En este caso, se añadió el silicato en dos cantidades iguales, añadiéndose HCl para precipitar la primera parte antes de añadir la segunda parte de silicato. A continuación se muestran los tamaños de partícula durante todo el tratamiento.

Etapa	Tamaño medio
Base molida antes del silicato	0,278
Tras un 2,25% de SiO <sub>2</sub>	0,280
Tras HCl hasta pH 9	0,280
Tras el 2º 2,25% de SiO <sub>2</sub>	0,282
Tras añadir 1/6 de HCl	0,284
Tras añadir 2/6 de HCl	0,288
Tras añadir 3/6 de HCl	0,296
Tras añadir 4/6 de HCl	0,298
Tras añadir 5/6 de HCl	0,312
Tras añadir 6/6 de HCl	0,322

Se observa en comparación con el ejemplo 3 que se ha producido mucha menos aglomeración usando la etapa de precipitación de sílice de 2 fases frente a la adición del volumen completo de silicato al comienzo del tratamiento. De hecho, hay una aglomeración insignificante tras precipitar el primer 2,25% de sílice ajustando hasta pH 9 con HCl, que ha de esperarse a partir de los resultados del ejemplo 2, mediante lo cual se precipitó un 2,7% de SiO<sub>2</sub> con aglomeración insignificante.

### Ejemplo comparativo 2

Se trató una cantidad de descarga del oxidante mediante la adición de hexametáfosfato de sodio equivalente al 0,2% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub> y se añadió disolución de NaOH para lograr un pH de 9,5. No se lavó esta base para eliminar la sal antes de la molienda en húmedo. Se molió la suspensión usando las mismas condiciones de molienda que las muestras previas. Se separó la suspensión molida de los medios de molienda, se diluyó hasta 300 gpl y se calentó hasta 85°C. A esta suspensión se le añadió silicato de sodio suficiente para lograr un 2,7% de SiO<sub>2</sub> con respecto a TiO<sub>2</sub>. Se midió el tamaño de partícula inmediatamente antes y tras el silicato.

Antes del silicato	Tras el silicato
0,322	>0,45

Se observa que la adición de dispersante y la molienda en húmedo sin lavar no evitaron la aglomeración tras la adición del silicato. Debido a la sal presente de la etapa de oxidación, la suspensión de hecho podía molerse menos usando las condiciones de fosfato alcalinas que la base molida en el lado de ácido sin dispersante de fosfato (ejemplo comparativo 1).

## ES 2 338 992 T3

### Ejemplo comparativo 3

Se neutralizó una muestra de base que se había molido en húmedo usando condiciones como en el ejemplo comparativo 1, y se lavó para eliminar la sal soluble. Se resuspendió esta base con hexametáfosfato de sodio equivalente al 0,2% de  $P_2O_5$  con respecto a  $TiO_2$  y se ajustó hasta 300 gpl de  $TiO_2$ . Entonces se calentó esta base hasta  $85^\circ C$  y se añadió un 2,7% de  $SiO_2$  como silicato de sodio. Entonces se añadió lentamente HCl a lo largo de aproximadamente 1 hora. Se tomaron muestras para determinar el tamaño de partícula durante todo el tratamiento hasta que se alcanzó un pH de 8 durante la etapa de adición de HCl. A continuación se presentan en tabla los resultados.

Etapa	Tamaño medio
Base inicial tras la molienda en húmedo	0,286
Base tras el lavado y la resuspensión con fosfato	0,344
Tras un 2,7% de $SiO_2$	0,398
Tras 1/8 de HCl	0,398
Tras 2/8 de HCl	0,406
Tras 3/8 de HCl	0,398
Tras 4/8 de HCl	0,394
Tras 5/8 de HCl	0,408
Tras 6/8 de HCl	0,412
Tras 7/8 de HCl	0,410
Tras 8/8 de HCl	0,422

Se observa que cambiando la secuencia de “lavar/dispersar/moler con arena” por “moler con arena/lavar/dispersar” todavía puede producirse una aglomeración significativa, aun cuando la base tiene un bajo contenido en sal. La molienda en húmedo debe ser la etapa final para maximizar el grado de dispersión antes de la adición de silicato.

### Ejemplo comparativo 4

Se trató la descarga del oxidante que se había molido en húmedo como en el ejemplo comparativo 1 de una manera equivalente al ejemplo comparativo 1 excepto porque se añadió suficiente silicato de sodio para lograr un objetivo del 4,5% de  $SiO_2$  con respecto a  $TiO_2$ . En este caso, como en los otros casos mediante los que se precipitó sílice densa, se finalizó el tratamiento de la siguiente manera. Tras añadirse la disolución de silicato, se añadió HCl a lo largo de aproximadamente 1 hora para lograr un pH objetivo de 4-5 (la toma de muestra del tamaño de partícula cesó cuando el pH alcanzó 8). Se añadió entonces aluminato de sodio simultáneamente con HCl para mantener un pH objetivo de 5-6. Se añadió suficiente aluminato de sodio para lograr un 2% de  $Al_2O_3$  con respecto a  $TiO_2$ . Se ajustó el pH hasta 6, se envejeció durante 15-20 minutos y volvió a ajustarse hasta pH 6 y luego se lavó mediante filtración para eliminar la sal soluble. Se utilizaron aproximadamente 3,3 gramos de agua desmineralizada caliente por gramo de  $TiO_2$  para el lavado. Entonces se secó la base lavada a aproximadamente  $110^\circ C$ . Entonces se pulverizaron todas las muestras con una disolución de trimetilolpropano (TMP) mientras se mezclaban en un tambor giratorio para lograr aproximadamente un 0,3-0,4% de TMP. Entonces se micronizó la muestra en un molino de energía fluida para generar la muestra final de pigmento de dióxido de titanio. Se micronizaron todas las muestras en condiciones idénticas.

### Ejemplo comparativo 5

Se trató la descarga del oxidante que se había molido en húmedo como en el ejemplo comparativo 1 con un 0,18% de fosfato, un 1% de  $TiO_2$  usando sulfato de titanilo y un 2,7% de  $Al_2O_3$ . Se lavó, se secó, se dosificó con TMP y se micronizó este pigmento. Este pigmento es representativo de un excelente grado universal de alta opacidad.

## ES 2 338 992 T3

### Ejemplo 5

Se usó el mismo procedimiento que en el ejemplo 4 excepto porque se sustituyó el dispersante de fosfato por monoisopropanolamina a un nivel de adición del 1%.

### Ejemplo 6

Se usó el mismo procedimiento que en el ejemplo 4 excepto porque se sustituyó el dispersante de fosfato por ácido cítrico usando un 0,2% de ácido cítrico con respecto a  $TiO_2$ . Se ajustó el pH hasta 9,5 con NaOH tras resuspender juntos la base lavada y el ácido cítrico antes de la molienda en húmedo.

Se sometieron a prueba los pigmentos acabados tras la micronización para determinar la distribución de tamaño de partícula (media y desviación estándar) y la generación de acetona. Los pigmentos con una media y desviación estándar reducidas son más eficaces ópticamente. Medias y desviaciones estándar altas son indicativas de la formación de aglomerado durante el tratamiento. Se genera acetona por la superficie fotocatalítica del cristal de rutilo cuando se mezcla con isopropanol y se irradia con radiación ultravioleta. Una baja concentración de acetona es indicativa de un pigmento con una alta clasificación de durabilidad. La tabla a continuación indica los pigmentos sometidos a prueba y sus resultados en estas pruebas.

Pigmento	Media	Desviación est.	Acetona (ppm)
Ejemplo comparativo 4	0,320	1,526	3,3
Ejemplo comparativo 1	0,296	1,484	7,9
Ejemplo comparativo 5	0,268	1,408	16,3
Ejemplo 2	0,266	1,402	2,9
Ejemplo comparativo 2	0,288	1,436	5,2
Ejemplo comparativo 3	0,284	1,444	4,0
Ejemplo 3	0,272	1,406	3,7
Ejemplo 4	0,270	1,400	2,2
Ejemplo 5	0,270	1,398	2,9
Ejemplo 6	0,268	1,396	2,6

Los resultados muestran que los tratamientos normalizados que usan base de la que no se había eliminado la sal, seguido por la adición de dispersante y la molienda en húmedo (ejemplos comparativos 1 y 4), cuando se tratan con sílice densa muestran una distribución de tamaño de partícula sustancialmente peor que el ejemplo comparativo 5, el pigmento de alta opacidad no tratado con sílice.

Los ejemplos preparados usando base que se había lavado para eliminar la sal, resuspendido con un dispersante y molido en húmedo (ejemplos 2-6) tienen distribuciones de tamaño de partícula equivalentes o mejores que el pigmento de alta opacidad no tratado con sílice y generan niveles de acetona inferiores que los pigmentos normalizados tratados con sílice.

La eliminación de la etapa de lavado (ejemplo comparativo 2) o lavar tras la molienda en húmedo (ejemplo comparativo 3), aunque es una mejora con respecto a los tratamientos normalizados, no logra la misma combinación de excelente distribución de tamaño de partícula y baja generación de acetona que las muestras preparadas usando la base que se ha lavado, seguido por dispersión y finalmente molienda en húmedo antes del tratamiento de superficie.

## ES 2 338 992 T3

### Ejemplo 7

Se neutralizó, lavó, dispersó y molió en húmedo la descarga del oxidante como en el ejemplo 2. Se ajustó la concentración de  $\text{TiO}_2$  hasta 330 gpl, se calentó hasta  $80^\circ\text{C}$  y se aplicó un recubrimiento de un 1,25% de  $\text{SiO}_2$  mediante neutralización lenta con HCl, seguido por un 2% de alúmina. Se lavó, secó y micronizó el pigmento tratado con un 0,8% de Sylvacote K de Arizona Chemical Corporation.

### Ejemplo comparativo 6

Se molió en húmedo la descarga del oxidante de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. Se ajustó la suspensión molida hasta una concentración de  $\text{TiO}_2$  de 312 gpl, se calentó hasta  $80^\circ\text{C}$  y se aplicó un recubrimiento de un 1,25% de  $\text{SiO}_2$  mediante neutralización lenta con HCl seguido por un 2% de alúmina. Se lavó, secó y micronizó el pigmento tratado con un 0,8% de Sylvacote K.

Se determinó la intensidad de coloración en poli(cloruro de vinilo) flexible mezclando  $\text{TiO}_2$  y PVC que contenía negro de humo para lograr una concentración de  $\text{TiO}_2$  del 4% en un molino de dos rodillos. Se prensa la malla gris resultante y se miden los valores de  $L^*$  y  $b^*$ . Un valor de  $L^*$  superior es indicativo de una intensidad de coloración superior y de una mejor opacidad. Se ha determinado que un cambio del 4% en el contenido en  $\text{TiO}_2$  provoca un cambio del 1% en  $L^*$ . Un valor de  $b^*$  más negativo es indicativo de un tamaño de partícula más pequeño y es una buena guía para el grado de aglomeración subyacente.

La tabla a continuación indica los resultados de varias muestras sometidas a prueba.

Muestra	Valor de $L^*$	Valor de delta $b^*$	% de $L^*$	Eficacia
Ejemplo comparativo 4	51,23	+0,19	97,1	-11,6%
Ejemplo comparativo 1	52,25	-0,13	99,0	-4,0%
Ejemplo 2	53,70	-0,77	101,8	+7,2%
Ejemplo 6	53,56	-0,69	101,5	+6,0%
Ejemplo 7	53,45	-0,34	101,3	+5,2%
Ejemplo comparativo 6	52,76	0	100,0*	

\*Normalización arbitraria

Los pigmentos preparados usando la base lavada, dispersada y molida en húmedo presentan todos una intensidad de coloración superior con respecto a los tratamientos normalizados y tienen un valor de  $b^*$  significativamente más negativo. De manera interesante, la intensidad de coloración se ve mucho menos afectada por el nivel de sílice usando la base lavada que los tratamientos normalizados. El aumento de sílice para mejorar la durabilidad no conduce a la tradicional pérdida de propiedades ópticas cuando se usa la base que se ha lavado, dispersado y molido en húmedo.

Tras leer la presente descripción, incluyendo los ejemplos anteriores, realizaciones y construcciones alternativas resultarán obvias para los expertos en la técnica. Se considera que estas variaciones están completamente dentro del alcance de la invención. La invención objeto está limitada sólo por las reivindicaciones que siguen y sus equivalentes.

## ES 2 338 992 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para tratar dióxido de titanio obtenido a partir de un oxidante de un proceso con cloruro para la producción de dióxido de titanio, que comprende las siguientes etapas en el orden mencionado: (a) reducir el contenido en sal del dióxido de titanio; (b) formar una dispersión que comprende el dióxido de titanio; (c) moler la dispersión; y (d) tratar en superficie el dióxido de titanio con sílice; en el que se forma un recubrimiento de sílice densa sobre el dióxido de titanio.
- 10 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el contenido en sal se reduce por filtración.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el contenido en sal se reduce por lavado.
- 15 4. Un proceso según la reivindicación 3, en el que el dióxido de titanio está presente con agua en una torta de filtro antes del lavado y se usa un volumen de agua de lavado en la etapa de lavado que es igual o superior al volumen de agua presente en la torta de filtro.
- 20 5. Un proceso según la reivindicación 2, en el que el dióxido de titanio está presente en una suspensión antes de la filtración y la suspensión se ajusta hasta un pH de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 9.
6. Un proceso según la reivindicación 5, en el que dicha suspensión se filtra y se lava hasta que el contenido en sal se reduce hasta un valor inferior a aproximadamente el 2,2% en peso expresado como NaCl con respecto a la concentración de  $\text{TiO}_2$ , o el equivalente molar para sales distintas de NaCl.
- 25 7. Un proceso según la reivindicación 5, en el que dicha suspensión se filtra y se lava hasta que el contenido en sal se reduce hasta un valor inferior a aproximadamente el 0,5% en peso expresado como NaCl con respecto a la concentración de  $\text{TiO}_2$ , o el equivalente molar para sales distintas de NaCl.
8. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la dispersión se forma con un agente de dispersión.
- 30 9. Un proceso según la reivindicación 8, en el que el agente de dispersión es un agente de estabilización de carga.
10. Un proceso según la reivindicación 8, en el que el agente de dispersión es un fosfato, una amina, una sal de ácido cítrico o un poliacrilato.
- 35 11. Un proceso según la reivindicación 8, en el que el agente de dispersión es un ácido.
12. Un proceso según la reivindicación 11, en el que el agente de dispersión es ácido clorhídrico.
- 40 13. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la molienda se efectúa mediante molienda en húmedo en un molino con medios vertical u horizontal.
14. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el tratamiento de superficie se efectúa en una operación continua o por lotes.
- 45 15. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el recubrimiento de sílice densa se aplica en dos o más fases, comprendiendo cada fase añadir una fuente de sílice al dióxido de titanio seguido de neutralización con un ácido.
- 50 16. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la dispersión se forma con un agente de dispersión ácido y la dispersión formada es una dispersión ácida, y en el que el tratamiento con sílice comprende la adición de una fuente de sílice a la dispersión ácida tras la molienda.
17. Un proceso según la reivindicación 1, que comprende además lavar el dióxido de titanio tratado en superficie.

55

60

65