



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 819**

51 Int. Cl.:
C09C 1/36 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07839675 .1**
96 Fecha de presentación : **18.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2092024**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Pigmentos tratados para superficie.**

30 Prioridad: **13.11.2006 US 598309**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.08.2011

73 Titular/es: **TRONOX L.L.C.**
P.O. Box 268859
Oklahoma City, Oklahoma 73126-8859, US

72 Inventor/es: **Rachal, Thomas W.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Pigmentos tratados para superficies

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere de manera general a tratamientos superficiales para pigmentos inorgánicos, especialmente para dióxido de titanio.

10 El dióxido de titanio se usa como sustancia opacificadora en muchas aplicaciones, incluyendo papel y productos de papel, pinturas, revestimientos y bienes revestidos y en termoplásticos, plásticos termoestables y artículos preparados a partir de ellos. Se ha desarrollado una variedad de tratamientos superficiales orgánicos e inorgánicos durante años para proporcionar determinados atributos deseados a los pigmentos basados en dióxido de titanio, preparados bien por medio de procesos superficiales más antiguos o bien por medio de procesos con cloro más recientes.

15 El documento EE.UU. 2006/0042511 proporciona pigmentos inorgánicos que tienen depositado sobre su capa superficial al menos un éster o un éster parcial de un poliol orgánico y un ácido graso saturado con funcionalidad de grupo hidroxilo.

20 En particular en las aplicaciones termoplásticas, los profesionales del procesado precisan pigmentos que se dispersen de forma rápida y limpia en los sistemas de mezcla, ofrezcan buenas propiedades de tinción y de opacidad y proporcionen tiempos de proceso más largos generando una mínima cantidad de residuo. Además, dado que la fabricación de composiciones termoplásticas y de bienes termoplásticos acabados implica la exposición de los pigmentos incluidos a temperaturas elevadas durante períodos de tiempo frecuentemente considerables, resulta especialmente deseado que los pigmentos disponibles para tales aplicaciones presenten únicamente las propiedades anteriormente mencionadas pero también muestren excelente estabilidad térmica.

25 Dichos pigmentos altamente deseados se proporcionan en forma de pigmentos de óxido inorgánico tratados superficialmente de la presente invención, en los que un pigmento de óxido inorgánico de base – preferentemente un pigmento de óxido de titanio de base producido mediante un proceso bien de sulfato o bien de cloruro, pero más preferentemente siendo un pigmento de rutilo producido mediante un proceso de cloruro – es tratado superficialmente con uno o más diésteres y ésteres de etilenglicol. Los pigmentos de óxido inorgánico tratados superficialmente contemplados por la presente invención se pueden usar en cualquier aplicación en la que dichos materiales se usen de forma convencional, por supuesto, por ejemplo en papel y en productos de papel, pinturas, revestimientos y bienes revestidos, termoplásticos y plásticos termoestables y artículos preparados a partir de ellos. Una aplicación preferida es en composiciones de termoplásticos o de plásticos termoestables y en artículos fabricados respectivamente a partir de tales composiciones, siendo una aplicación más preferida las composiciones termoplásticas y los artículos.

30 Una aplicación especialmente preferida es en composiciones de poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilo clorado) (CPVC) o polietileno y en los artículos preparados respectivamente a partir de homopolímeros pigmentados o co-polímeros de PVC, CPVC o polietileno, por ejemplo. En este contexto más preferido, los diésteres y ésteres de etilenglicol son conocidos y se han usado previamente como plastificantes y como coadyuvantes de procesado, pero por lo que conocen los inventores, no se aprecia que los diésteres y ésteres de etilenglicol puedan aplicarse como tratamiento superficial a pigmentos de dióxido de titanio y a pigmentos tratados superficialmente incorporados a materiales de polietileno, PVC o CPVC con buena capacidad de dispersión, buenas propiedades de tinción y de opacidad, generando pequeñas cantidades de residuo tras extrusión y excelente estabilidad térmica. Las Figuras 1 y 2 ilustran gráficamente la estabilidad térmica dinámica de los pigmentos de óxido inorgánico tratados superficialmente de la presente invención en PVC, como se describe con más detalle en los Ejemplos siguientes.

35 Los diésteres y ésteres de etilenglicol contienen diéster o éster de etilenglicol que tienen unidades repetidas de etilenglicol, en la que n es un número real entre dos y catorce, siendo el residuo R de éster un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene al menos dos hasta quince átomos de carbono. Preferentemente, estos materiales se incorporan al pigmento en una cantidad total que varía desde 0,01 % en peso basado en el pigmento, y que puede combinarse con otros tratamientos superficiales orgánicos y de óxido inorgánico. Por ejemplo, se puede depositar trimetilolpropano (comúnmente, TMP) sobre la superficie del pigmento en cantidad comparable, que varía en realizaciones preferidas hasta 1 % en peso, basado en el pigmento. Cuando se llevan a cabo tratamientos con óxido inorgánico, preferentemente esto se hace antes de cualquier tratamiento con diésteres y ésteres de etilenglicol de la presente invención y cualquier otro tratamiento superficial orgánico tal como TMP.

Materiales de tratamiento superficial más preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen: di-2-etilhexoato de trietilenglicol, disponible comercialmente en The C.P. Hall Company, Chicago, Illinois, como éster de glicol TegMeR® 803 (N° CAS 94-28-0); di-2-etilhexoato de tetraetilenglicol, disponible comercialmente en The C.P. Hall

Company, Chicago, Illinois como éster de glicol TegMeR® 804 (Nº. CAS 18268-70-7); y poli(di-2-etilhexoato de etilenglicol), disponible comercialmente en The C.P. Hall Company, Chicago, Illinois como éster de glicol TegMeR® 809 (Nº. CAS 9004-93-7).

Los diésteres y ésteres de etilenglicol de la presente invención se pueden emplear de cualquier forma apropiada para aplicar tales materiales al pigmento de dióxido de titanio, por ejemplo, por medio de deposición en un molino de energía de fluido en el que el pigmento se muele hasta un tamaño deseado antes de ser envasado o conformado en la suspensión del producto final, aplicando los ésteres o diésteres al pigmento seco mediante mezcla o pulverización, o a través del secado de las suspensiones de pigmento que contienen los materiales de éster o diéster.

La presente invención se ilustra más por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplos 1-4 con Ejemplo Comparativo

Se trataron cuatro muestras de la misma escala comercial, con base de dióxido de titanio de rutilo en un molino de energía de fluido para depositar 0,3 % en peso, basado en el pigmento, de trimetilolpropano de tratamiento orgánico convencional (TMP), junto con dos cantidades diferentes cada una de materiales de éster de glicol TegMeR® 803 y TegMeR® 804, respectivamente. Se trató una quinta muestra como control con fines de comparación, depositando únicamente 0,3 % de MP. Cada una de las muestras del pigmento preparado de este modo se sometió a ensayo en lo que se refiere a varios atributos descritos con más detalle a continuación, incluyendo color seco (Dry L*) y brillo (Dry b*), resistencia a la tinción LDPE (TS) y tonalidad del tinte (TT), momento de equilibrio de carga elevada LDPE, paquete de retícula LDPE (PPK, momento de fusión PVC (FT) y estabilidad térmica dinámica. A continuación se muestran los detalles particulares para someter a ensayo cada uno de estos atributos, y los resultados del ensayo se recogen en la Tabla 1 a continuación, o se reflejan en las Figuras 1 y 2 para los ensayos de estabilidad térmica dinámica:

Ensayo de Color seco y brillo: estos ensayos se llevaron a cabo conformando el pigmento tratado seco (cada una de las cuatro muestras de la invención y el control) en un pelet durante 30 segundos a 20,7 MPa (3000 psi) usando un troquel de acero inoxidable conformado y a continuación usando un espectrofotómetro Hunter Lab modelo Ultrascan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, Virginia, EE.UU.), para medir el color y el brillo de las muestras de TiO_2 en forma de pelet.

Resistencia a la tinción LDPE y tono del tinte: para estos ensayos se mezclaron las muestras de pigmento en un concentrado plástico de polietileno de baja densidad de negro de carbono, fabricado por Chroma Corporation, que contiene Raven 1020 en 0,011 % en peso, Dow MN711 LDPE en 20,00 % en peso y Dow 640 LDPE en 79,98 % en peso. De manera colectiva, este concentrado de color negro se conoce en la industria como Color Nº. CP83513. Se prepararon las muestras de ensayo mezclando 2,50 gramos de un pigmento con 55,0 gramos de concentrado de color negro y 0,27 gramos de polvo de estearato de cinc de calidad U.S.P. A durante el curso de seis minutos a 100 rpm, en un dispositivo de mezcla Brabender equipado con cuchillas CAM y a una temperatura de 100 grados celsius. Cuando se hubo equilibrado la temperatura del dispositivo de mezcla Brabender en 100 °C, se vertió la muestra de ensayo que contenía el pigmento en el interior del conducto de carga del dispositivo de mezcla. A continuación, se colocó un pistón de 5 kilogramos en el interior del conducto de carga de acuerdo con las especificaciones del fabricante y se encendió el dispositivo de mezcla. Una vez se hubo fusionado el lote (aproximadamente dos minutos) se retiraron el conducto de carga y el ensamblaje del pistón y se colocó un brazo de confinamiento pesado el tiempo que duró la mezcla. Posteriormente, la masa de plástico mezclado resultante se moldeó por compresión para dar lugar a una placa de acuerdo con ASTM D5224 y se determinaron los valores de resistencia a la tinción y tono del tinte mediante comparación de los valores CIE L* y b* en un espectrofotómetro modelo MacBeth 7000A usando una fuente de iluminación D65, un ángulo de observador de 10° e incluyendo reflectancia especular.

Momento de equilibrio de alta carga LDPE: se mezclaron cada una de las muestras de pigmento de la invención y control (a 75 partes por cada 100 en peso) con polietileno de baja densidad de calidad 4012 de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan (a 25 partes por cada 100 en peso), a 100 °C y a una velocidad de mezcla de 100 rpm, usando cuchillas CAM en un dispositivo de mezcla Brabender, para dar lugar a 75 % de concentrado de mezcla madre de TiO_2 en LDPE. Se determinó el perfil de momento asociado a la formación de concentrado de mezcla madre para cada muestra, con el fin de establecer, para cada una de ellas, el momento de equilibrio de carga elevada que se recoge en la Tabla 1 a continuación.

Paquete de retícula: se determinó el valor de paquete de retícula y la retro-presión del dispositivo de extrusión (EB en la Tabla 1 siguiente, en MPa) usando tres retículas – dos retículas de acero inoxidable de tamaño de malla 40 con una retícula de acero inoxidable de tamaño de malla 500 entre ellas – junto con un reómetro de momento (en este caso, un encordador Brabender PL-2000 Plasti) que había sido equipado con una unión de dispositivo de extrusión de husillo único y un troquel de rodillo horizontal, para determinar la cantidad de residuo que queda sobre el ensamblaje del paquete de retícula y, de este modo, determinar el modo en el que las muestras de TiO_2 se dispersaban en la mezcla madre.

Más particularmente, para el valor de paquete de retícula de acuerdo con ASTM D6265, se pre-secaron cada una de las dos retículas de tamaño de malla 40, de 2,8 cm de diámetro (1,125 pulgadas) y la retícula de tamaño de malla 500 y de 2,8 cm de diámetro (1,125 pulgadas), en un horno mufla a 700 °C durante diez minutos. Tras la retirada del horno mufla, se colocaron las retículas en un desecador hasta que alcanzaron temperatura ambiente (23 °C) y a continuación se pesó la retícula de tamaño de malla 500 (el peso "antes").

Posteriormente se colocó el paquete de retícula entre el dispositivo de extrusión de husillo único y el troquel. El paquete de retícula estaba formado por un anillo espaciador contiguo al borde del tornillo, unas retículas de tamaño de malla 40, seguido de una retícula de tamaño de malla 500, seguido de la retícula de tamaño de malla 40 restante y finalmente la placa rompedora.

Se preparó una mezcla de 500 ppm de anti-oxidante de Irganox B-900 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland) en polietileno de baja densidad mezclando 1000,0 gramos de resina de LDPE Dow 4012 (The Dow Chemical Company, Midland, Michigan) y 0,05 gramos de Irganox B-900. Cada una de las muestras sometidas a ensayo consistía en 36,8 gramos de mezcla Irganox B-900/Dow 4012 y 110,5 gramos de muestra de pigmento que se mezclaron de forma homogénea. Se fusionaron las mezclas en un dispositivo de mezcla Brabender, posteriormente se enfriaron y se sometieron a granulado. Se estableció la velocidad del husillo del dispositivo de extrusión en 75 rpm.

Se añadieron cien gramos de cada una de las muestras granuladas a la tolva de alimentación del dispositivo de extrusión y se dejaron extruir por completo a través del paquete de retícula y del troquel. Posteriormente se purgó el dispositivo de extrusión con 200 gramos de resina virgen LDPE Dow 4012. Cuando se vació por completo el dispositivo de extrusión, se retiró el ensamblaje del paquete de retícula de la unión del dispositivo de extrusión y se colocó en un horno mufla a 700 °C durante diez minutos. Se dejaron enfriar las retículas en un desecador y se pesó la retícula de tamaño 500. Este peso constituyó el peso "después". Se calculó el residuo de paquete de retícula, en partes por millón como se muestra a continuación:

$$([\text{peso "después"} - \text{peso "antes"}] / 75 \text{ g de TiO}_2) \times 1.000.000$$

Momento de fusión de PVC: para examinar el efecto de los tratamientos superficiales de diéster de etilenglicol sobre la capacidad de procesamiento del pigmento de dióxido de titanio de base, se combinaron las muestras descritas anteriormente con poli(cloruro de vinilo) en un dispositivo de mezcla usando cuchillas de rodillo a 60 rpm y a 180 °C, y se determinó el momento de fusión y el tiempo de las muestras de acuerdo con ASTM D2538, junto con el tiempo de formación de gel (en miligramos/minuto).

Estabilidad térmica dinámica PVC: se prepararon composiciones de PVC pigmentadas en el mismo dispositivo de mezcla (que en el caso de los ensayos de Momento de Fusión de PVC) pero a 100 rpm y 205 °C. Se sacaron las muestras representativas del dispositivo de mezcla Brabender cada dos minutos hasta que la matriz de PVC se degradó. Se tomaron lecturas de los valores L* y b* de las muestras sacadas, y se mostraron los resultados como función del tiempo de procesamiento en las Figuras 1 y 2.

A continuación, la Tabla 1 muestra los resultados de otros ensayos (distintos de la estabilidad térmica dinámica):

TABLA 1 – ATRIBUTOS DE LA SUPERFICIE DEL INVENTO TRATADA CON TiO₂

Ejemplo	Tratamientos superficiales	TS	TT	L* seco	b* seco	Momento	EB	PPM	Tiempo de fusión (segundos)	Tiempo de gel (mg/m)
Comp.	0,3 % TMP	102,4	-5,4	98,0	1,48	1496	5,9 (858 psi)	143	0:30	3827
1	0,3 TMP, 0,3 % 803	104,3	-5,5	97,7	1,22	1493	5,9 (859 psi)	95	0:30	3502
2	0,3 TMP, 0,6 % 803	100,9	-5,6	97,8	1,34	1482	5,1 (744 psi)	47	0:38	3666
3	0,3 TMP, 0,3 % 804	99,3	-5,5	97,7	1,23	1547	5,3 (770 psi)	73	0:34	2446
4	0,3 TMP, 0,6 % 804	102,1	-5,5	97,2	0,93	1531	5,2	77	0:34	3165

Como resultará evidente a partir del examen de los valores tabulados anteriores y de las Figuras 1 y 2, los pigmentos tratados superficialmente proporcionan buena capacidad de procesamiento y rendimiento óptico en LDPE y en PVC.

Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente se deben considerar otras alteraciones, variaciones y equivalentes a las realizaciones específicas de la invención descrita en el presente documento dentro del alcance de las contribuciones a la invención, según las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un pigmento de óxido inorgánico que tiene depositado sobre su superficie al menos un éster de etilenglicol o diéster que tiene n unidades repetidas de etilenglicol, en el que n es un número real de dos a catorce, y el residuo éster R es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene al menos de dos hasta quince átomos de carbono.
- 10 2. El pigmento de óxido inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los ésteres de etilenglicol y/o diésteres comprenden de manera colectiva de 0,01 a 1 % en peso, basado en el pigmento.
3. El pigmento de óxido inorgánico de acuerdo con la reivindicación 2, que tiene depositado sobre su superficie uno o más de di-2-etilhexoato de trietilenglicol, di-2-etilhexoato de tetraetilenglicol y di-2-etilhexoato de polietilenglicol.
- 15 4. El pigmento de óxido inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pigmento de óxido inorgánico es pigmento de dióxido de titanio.
5. El pigmento de óxido inorgánico de acuerdo con cualquiera reivindicación anterior, que también presenta trimetilolpropano depositado sobre la superficie.
- 20 6. Una composición de mezcla madre que comprende 10 % en peso o más de dióxido de titanio como se define en la reivindicación 4 y 10 % en peso o más de un homopolímero olefínico o copolímero.
- 25 7. Una composición de poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilo) clorado que comprende poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilo) clorado y 0,1 o más partes en peso de pigmento de dióxido de titanio como se define en la reivindicación 4, por cada cien partes en peso de poli(cloruro de vinilo) y poli(cloruro de vinilo) clorado.
8. Una composición de mezcla madre que comprende 10 % en peso o más de un pigmento de óxido inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1 y 10 % en peso o más de un homopolímero olefínico o co-polímero.
- 30 9. Una composición de poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilo) clorado que comprende poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilo) clorado y 0,1 o más partes en peso de un pigmento de óxido inorgánico de acuerdo con la reivindicación 1, por cada cien partes en peso de poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilo) clorado.

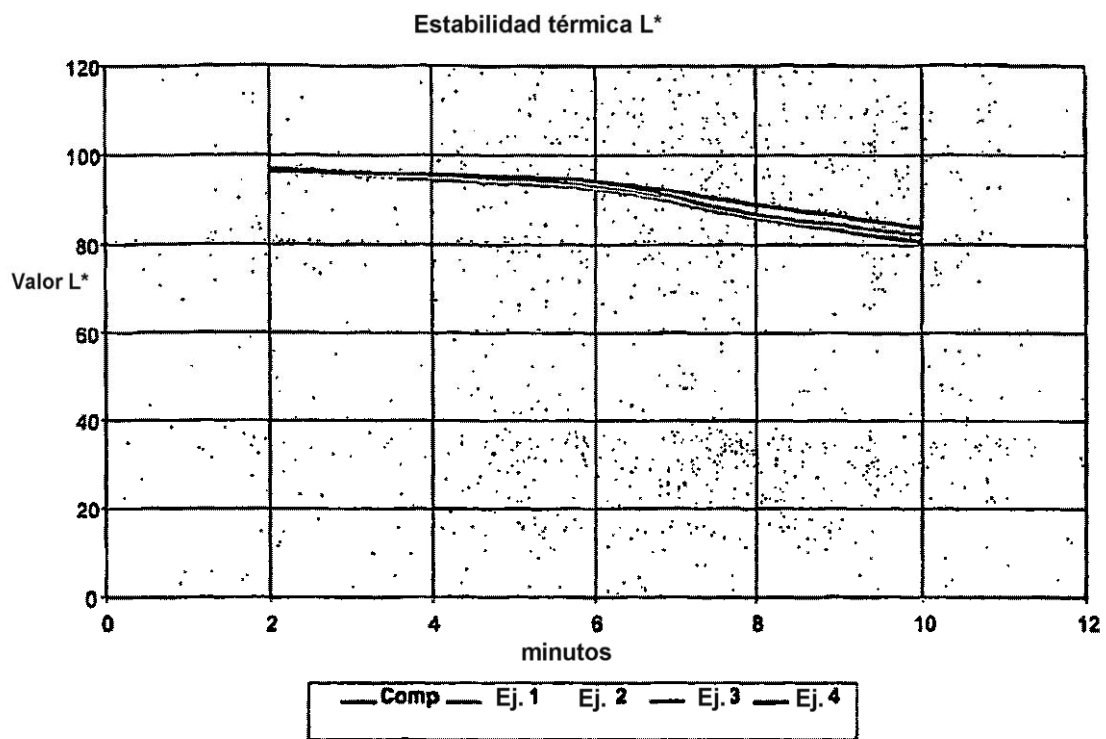


Figura 1 - Estabilidad Térmica L*

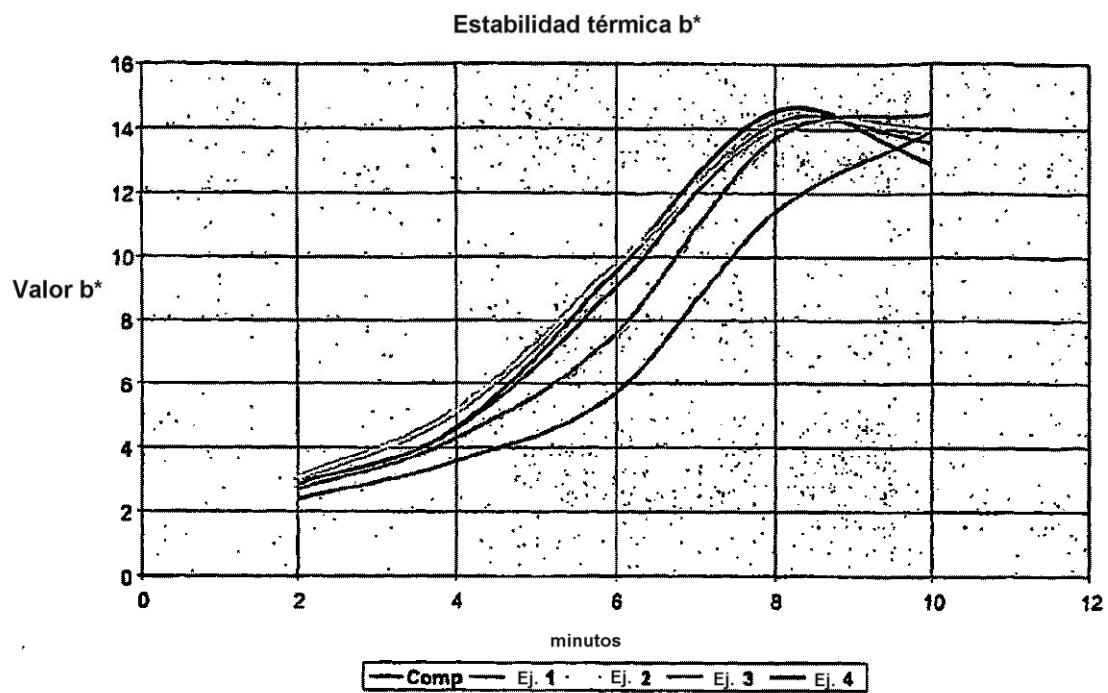


Figura 2 - Estabilidad Térmica b*