



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 050**

51 Int. Cl.:
B01F 1/00 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04786043 .2**
96 Fecha de presentación : **06.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1651333**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Sólidos inorgánicos corpusculares tratados con compuestos organofosfínicos.**

30 Prioridad: **01.08.2003 US 632385**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.08.2011

73 Titular/es:
MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS, Inc.
20 Wight Avenue, Suite 100
Hunt Valley, Maryland 21030, US

72 Inventor/es: **El-Shoubary, Modasser y**
Kostelnik, Robert

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 050 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

Sólidos inorgánicos corpusculares tratados con compuestos organofosfínicos.

CAMPO DEL INVENTO

5 El presente invento se refiere a sólidos inorgánicos corpusculares y, en particular, a sólidos inorgánicos corpusculares que han sido tratados con ciertos compuestos organofosfínicos, tales como ácidos organofosfínicos y sus sales.

FUNDAMENTO DEL INVENTO

10 Durante muchos años se ha llevado a cabo la incorporación de sólidos inorgánicos corpusculares a matrices de polímeros y, a lo largo de los años, se han incorporado y se siguen incorporando sólidos inorgánicos corpusculares a matrices de polímeros por muchas razones. Por ejemplo, pueden ser utilizados como cargas. Pueden ser también utilizados para impartir mejores características físicas y químicas a matrices de polímeros, incluyendo una actividad química disminuida y una estabilidad térmica mejorada, especialmente una resistencia al desarrollo de imperfecciones superficiales ("lacing resistance") en aplicaciones de películas de polímero extruidas. Con objeto de obtener diferentes beneficios, los sólidos inorgánicos corpusculares pueden ser tratados de diferentes maneras, incluyendo la adición de tratamientos superficiales.

15 Los sólidos inorgánicos corpusculares comúnmente utilizados para incorporación a matrices de polímeros incluyen el dióxido de titanio y el caolín. Los tratamientos superficiales conocidos que se han aplicado a estos sólidos incluyen silanos, alcanolaminas, polioles, ácidos organofosfóricos, ácidos organosulfónicos y polienos fosforilados. El tratamiento óptimo dependerá, en parte, de las características que uno desea en un sólido tratado, las cuales dependerán, en parte, de la aplicación en que se utilizará el sólido. A menudo se desea obtener un sólido corpuscular hidrófobo que sea estable, fácil de preparar, económicamente eficaz, capaz de dispersarse en polímeros en un alto grado, y no reactivo en presencia de otros aditivos tales como el litopón. Sin embargo, a pesar de los numerosos tratamientos superficiales conocidos, por diversas razones, incluyendo el coste y las propiedades deseadas, ningún tratamiento superficial conocido es ideal para todas las aplicaciones. Por lo tanto, siempre existe la necesidad de desarrollar nuevos y mejores tratamientos para sólidos corpusculares.

20 Sorprendentemente, se halló que al tratar un sólido corpuscular inorgánico con un compuesto organofosfínico se podía producir una composición que tuviera una buena dispersabilidad en matrices de polímeros. El presente invento se dirige a estos sólidos corpusculares inorgánicos tratados, métodos para prepararlos, y usos para ellos.

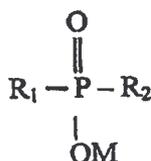
Discusión de la técnica previa

30 En el Documento U.S. 4.781.982 se describe un método para el tratamiento superficial de partículas de un mineral que puede ser alúmina, bauxita, magnesita, mica, talco, silicato cálcico hidratado, caolín, hidrotalcita, carbonato cálcico, carbonato magnésico, fosfato cálcico o fosfato sódico, con una disolución de un agente para tratamiento superficial que puede ser un silicato de metal alcalino, peróxido de hidrógeno, un ácido o un compuesto de organofósforo, para reducir la adsorción de iones haluro y radicales haluro libres sobre la superficie de las partículas. Los ácidos incluyen ácidos fosfóricos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos, y los compuestos de organofósforo incluyen un organofosfinato.

35 En el Documento U.S. 4.357.170 se describe el tratamiento de dióxido de titanio con un sistema que comprende (a) un producto de adición de organofosfato/alcanolamina y (b) un polirol, para reducir el amarilleo cuando se incorpora el pigmento a un polímero.

SUMARIO DEL INVENTO

40 El presente invento proporciona sólidos inorgánicos corpusculares tratados, para uso en matrices polímeras como pigmentos, cargas, agentes modificadores de la viscosidad, agentes absorbentes de radiación ultravioleta, etc., así como métodos para preparar estos sólidos inorgánicos corpusculares tratados. El sólido inorgánico corpuscular tratado del presente invento comprende un sólido inorgánico corpuscular que es tratado con uno o más compuestos organofosfínicos. Opcionalmente, el sólido inorgánico corpuscular tratado puede comprender también un óxido metálico. El sólido inorgánico corpuscular tratado del presente invento puede ser formado al tratar un sólido inorgánico corpuscular con un compuesto de ácido organofosfínico o una sal de un compuesto organofosfínico que se puede representar mediante la fórmula siguiente:



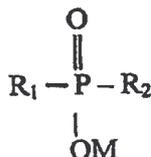
en la que R_1 es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono,

R₂ es hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y

M es hidrógeno, amonio, organoamónio o un ion metálico.

De acuerdo con una realización, el presente invento proporciona un sólido inorgánico corpuscular tratado que comprende:

- 5 (a) un sólido inorgánico corpuscular seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio y óxido de zinc, y
- (b) un compuesto organofosfínico que tiene la fórmula:



- 10 en la que R₁ es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono,
- R₂ es hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y
- M es hidrógeno, amonio, organoamónio o un ion metálico.

De acuerdo con una segunda realización, el presente invento proporciona un método para preparar una composición de sólido inorgánico corpuscular tratado. El método comprende filtrar una suspensión, en que dicha suspensión comprende un sólido inorgánico corpuscular seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio y óxido de zinc; y combinar el sólido inorgánico corpuscular separado por filtración con el compuesto organofosfínico de la primera realización.

Los sólidos inorgánicos corpusculares tratados del presente invento se pueden combinar con, y dispersar fácilmente en, polímeros para formar matrices de polímeros una vez que los sólidos inorgánicos corpusculares han sido tratados con el compuesto organofosfínico. Los sólidos inorgánicos corpusculares del presente invento presentan una excelente dispersión, resistencia al "lacing" y otras propiedades físicas cuando se incorporan a películas y artículos polímeros.

Los sólidos inorgánicos corpusculares tratados del presente invento pueden ser también usados para preparar mezclas maestras de polímero muy cargadas. Los sólidos inorgánicos corpusculares tratados presentan unas cualidades de dispersión especialmente excelentes cuando se incorporan a mezclas maestras que contienen hasta aproximadamente 85% de los sólidos inorgánicos corpusculares tratados. Estas mezclas maestras muy cargadas son útiles en aplicaciones en que son críticas la dispersión y la estabilidad térmica, especialmente la resistencia al "lacing".

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

El presente invento se dirige a sólidos inorgánicos corpusculares para uso en relación con polímeros, y a los métodos para preparar estos sólidos inorgánicos corpusculares. De acuerdo con el presente invento, se trata un sólido inorgánico corpuscular con un compuesto organofosfínico. El sólido inorgánico corpuscular tratado resultante puede ser luego combinado con un polímero para formar una matriz de polímero.

No se pretende que la presente descripción sea un tratado sobre sólidos inorgánicos corpusculares ni sobre la producción de matrices de polímeros, y los lectores son remitidos a apropiados textos y otros materiales disponibles en este campo técnico para un fundamento adicional sobre el contenido de este invento.

Los sólidos inorgánicos corpusculares tratados, preparados de acuerdo con el presente invento, comprenden un sólido inorgánico corpuscular que es tratado con un compuesto organofosfínico. Preferiblemente, el sólido inorgánico corpuscular comprende además un óxido metálico tal como óxido de aluminio. Los sólidos inorgánicos para uso en el presente invento incluyen dióxido de titanio y óxido de zinc. La frase "sólido inorgánico corpuscular", como aquí se utiliza, se refiere al sólido inorgánico corpuscular que no ha sido tratado con un compuesto organofosfínico. Preferiblemente, el dióxido de titanio es el sólido inorgánico corpuscular elegido. Cuando el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio, el dióxido de titanio puede ser rutilo, producido mediante el procedimiento del sulfato o del cloruro, o anatasa, producida mediante el procedimiento del sulfato. Los procedimientos para preparar sólidos inorgánicos corpusculares de rutilo y anatasa son bien conocidos por las personas expertas en la técnica.

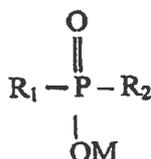
En el presente invento se incluyen composiciones en que el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio en una forma que es adecuada para impartir blancura y opacidad. A esta forma de dióxido de titanio se hace comúnmente referencia como dióxido de titanio "pigmentario". En el presente invento también se incluyen composiciones

en que el sólido inorgánico corpuscular es una forma de dióxido de titanio a la que comúnmente se hace referencia como dióxido de titanio "transparente". El dióxido de titanio transparente presenta poca propensión a dispersar o absorber luz visible pero presenta buena capacidad para absorber luz ultravioleta. Por lo tanto, como saben las personas expertas en la técnica, se añade dióxido de titanio transparente a plásticos y otras composiciones para proporcionar protección frente a la luz ultravioleta.

El intervalo normal de tamaños de partícula para los sólidos inorgánicos corpusculares es de aproximadamente 0,10 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros. Cuando el sólido inorgánico corpuscular es considerado una carga o un agente modificador de la viscosidad, tal como caolín, carbonato cálcico, talco y mica, el intervalo de tamaños de partícula es normalmente de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros. Para los sólidos inorgánicos corpusculares que son generalmente considerados pigmentos, el tamaño medio de las partículas varía de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 0,5 micrómetros. Generalmente, cuando el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio en forma pigmentaria, el tamaño medio de las partículas está en el intervalo de 0,2 a 0,35 micrómetros. Cuando el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio transparente, el tamaño medio de las partículas es de aproximadamente 0,01 a 0,15 micrómetros. Cuando la forma del sólido inorgánico corpuscular es más o menos esférica, estas mediciones representan el diámetro. Cuando la forma del sólido inorgánico corpuscular es acicular o no esférica, estas mediciones representan entonces la medición de la dimensión más larga.

Preferiblemente, los compuestos organofosfínicos del presente invento tienen al menos un grupo orgánico que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 22 átomos de carbono. A menos que se especifique otra cosa, estos grupos orgánicos pueden ser sustituidos o no sustituidos, lineales, ramificados o cíclicos, y saturados o insaturados. Los ejemplos de grupos orgánicos útiles en el presente invento incluyen, pero no se limitan a, etilo, propilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo y similares. Preferiblemente, el grupo orgánico es un hexilo lineal, un octilo lineal, isooctilo o 2-etilhexilo. Adicionalmente, el grupo orgánico está preferiblemente no sustituido. Además, preferiblemente, R₁ y R₂ no son compuestos arílicos.

Con objeto de preparar el sólido inorgánico corpuscular tratado del presente invento, se trata un sólido inorgánico corpuscular con un compuesto organofosfínico que puede ser representado en general por la Fórmula I, el cual no sólo incluye ácidos organofosfínicos sino también sus sales. La frase "compuesto organofosfínico" se refiere tanto a ácidos organofosfínicos como a las sales de los ácidos organofosfínicos. Estos compuestos organofosfínicos de Fórmula I pueden ser sintetizados *de novo* o ser obtenidos de fuentes comerciales tales como Fluka Chemical. Para los compuestos que pueden ser representados mediante la Fórmula I, R₁ y R₂ serán preferiblemente hexilo, octilo, isooctilo o 2-etilhexilo. La Fórmula I es:



en la que R₁ es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono,

R₂ es hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y

M es hidrógeno, amonio, organoamonio o un ion metálico.

Los compuestos organofosfínicos anteriormente descritos, que se utilizan para formar el tratamiento superficial del presente invento, se utilizarán para tratar el sólido inorgánico corpuscular con objeto de formar un sólido inorgánico corpuscular tratado. La frase "sólido inorgánico corpuscular tratado" se refiere a cualquier sólido inorgánico corpuscular que ha sido superficialmente tratado o modificado. La frase "sólido inorgánico corpuscular organofosfínicamente tratado" se refiere a un sólido inorgánico corpuscular que ha sido tratado con cualquier sustancia que se puede representar mediante la anterior Fórmula I. La cantidad preferible de compuesto organofosfínico dependerá de la aplicación en que se utilizará y de la naturaleza del sólido inorgánico corpuscular. En general habrá de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 30 por ciento en peso de los compuestos organofosfínicos con respecto al peso del sólido inorgánico corpuscular. La cantidad del compuesto organofosfínico usado para tratar sólidos inorgánicos corpusculares de tamaño pigmentario es preferiblemente de aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 5 por ciento en peso con respecto al peso del sólido inorgánico corpuscular; más preferiblemente, de aproximadamente 0,3 por ciento a aproximadamente 2,0 por ciento; y muy preferiblemente de aproximadamente 0,7 por ciento a aproximadamente 1,2 por ciento. Para sólidos inorgánicos corpusculares con partículas de tamaño más pequeño, la cantidad de compuestos organofosfínicos es generalmente mayor. Para el dióxido de titanio transparente, la cantidad del compuesto organofosfínico utilizado es preferiblemente de aproximadamente 3 a 30 por ciento en peso con respecto al peso del dióxido de titanio transparente; más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por ciento; y muy preferiblemente de aproximadamente 10 a 20 por ciento.

El compuesto organofosfínico se puede combinar con el sólido inorgánico corpuscular en cualquiera de un número

de fases de producción del sólido inorgánico corpuscular tratado. Cuando se genera dióxido de titanio tratado, una de las razones por las que se puede incorporar el compuesto organofosfínico en cualquiera de un número de las operaciones de producción de los procedimientos del cloruro y/o el sulfato es que no hay subproductos por la interacción del compuesto organofosfínico y la superficie del sólido inorgánico corpuscular, o, a lo sumo, agua o una sal pueden ser los subproductos, los cuales son fácilmente separados.

Preferiblemente, la combinación del sólido inorgánico corpuscular y el tratamiento superficial del presente invento tendrá lugar a una temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 270 °C. La temperatura óptima a la que se combinan el sólido inorgánico corpuscular y el tratamiento superficial depende de la operación del procedimiento para producción de sólidos inorgánicos corpusculares en que se añade el tratamiento superficial.

Adicional y preferiblemente, los metales que estén presentes estarán presentes en sus formas de óxido y, más preferiblemente, estará presente óxido de aluminio en el momento en que se añade el compuesto organofosfínico. Muy preferiblemente, se utilizará entre aproximadamente 0,2% en peso y 1,2% en peso de alúmina con respecto al peso del sólido inorgánico corpuscular. El uso de alúmina en la producción de sólidos inorgánicos corpusculares, particularmente de dióxido de titanio, es bien conocido por las personas expertas en la técnica.

Bajo estas condiciones, al sólido inorgánico corpuscular se puede hacer referencia como "un sólido inorgánico corpuscular inactivado", con objeto de distinguir las circunstancias en que un metal tal como el aluminio está presente en su forma iónica y activa el sólido inorgánico corpuscular. Durante procesos preparatorios tales como la producción de TiO₂, los valores de pH bajo los cuales existen "sólidos inorgánicos corpusculares inactivados" se pueden hallar, por ejemplo, cuando se ha formado una torta de filtración o después de que se ha añadido el compuesto organofosfínico al sólido inorgánico corpuscular. Las adiciones en esos momentos son particularmente beneficiosas porque, bajo el procesamiento estándar, no se lleva a cabo la subsiguiente filtración; en consecuencia, no se separarán los compuestos organofosfínicos y se podrá llevar económicamente a cabo el procedimiento.

Los métodos para añadir el compuesto organofosfínico pueden ser similares a los métodos para añadir otros tratamientos superficiales que son flexible y fácilmente incorporados a procedimientos para producción de sólidos inorgánicos corpusculares. De este modo, durante la producción de un sólido inorgánico corpuscular, hay muchos sitios en que se puede añadir el compuesto organofosfínico, y no se pretende que los momentos de las adiciones aquí descritas sean exhaustivos. El momento óptimo en el cual se añade el compuesto organofosfínico dependerá, en parte, del proceso al que se va a incorporar.

En el más sencillo de los métodos, el compuesto organofosfínico se puede añadir por pulverización o vertimiento en un sistema en que ya está presente el sólido inorgánico corpuscular. Para maximizar la uniformidad de la distribución del compuesto organofosfínico, se puede desear mezclar o agitar el compuesto organofosfínico y el sólido inorgánico corpuscular. Los métodos para mezclar un tratamiento y un sólido orgánico corpuscular son bien conocidos por las personas expertas en la técnica. Se pueden utilizar dispositivos tales como una mezcladora de cuerpo en V provista de una varilla intensificadora para la aplicación de un líquido a un polvo, u otros dispositivos de mezclado adecuados ahora conocidos o que lleguen a ser conocidos por los expertos en la técnica.

Alternativamente, el compuesto organofosfínico puede ser dosificado en un micronizador o un pulverizador de chorro junto con el polvo de sólido inorgánico corpuscular que se va a moler. Se pueden utilizar técnicas de micronización por aire o vapor de agua a temperaturas que van de la temperatura ambiental hasta 250 °C o más, como es conocido o fácilmente conocible por las personas expertas en la técnica.

En un procedimiento de producción convencional, a modo de otro ejemplo, el compuesto organofosfínico puede ser añadido al alimentador de un secador por pulverización, a un dispositivo para molienda de alta intensidad o a la alimentación de un micronizador antes de, o concurrentemente con, la micronización. Como se describió anteriormente, no es tan eficaz añadir el compuesto organofosfínico a una suspensión de sólido inorgánico corpuscular antes de la filtración y el lavado ya que se perderá una porción del compuesto organofosfínico tras el lavado del sólido inorgánico corpuscular. Por contraste, la adición de los compuestos organofosfínicos del presente invento a la torta de filtración o a la alimentación del micronizador minimiza la pérdida de la porción orgánica, mejorando por ello la eficacia de fabricación. De esta manera, es deseable añadir el compuesto organofosfínico a una torta de filtración lavada y fluidizada, con agitación, con objeto de asegurar el mezclado uniforme del compuesto organofosfínico entre las partículas del sólido inorgánico corpuscular. Además, en algunas realizaciones, es deseable añadir el compuesto organofosfínico después de cualesquier etapas de filtración y lavado pero antes de cualquier etapa de secado.

Si se añade el compuesto organofosfínico a un sólido inorgánico corpuscular seco tal como el producto de un secador por pulverización o la alimentación de un micronizador, se debe tener un cuidado particular en asegurar el mezclado uniforme del compuesto organofosfínico con el polvo de sólido inorgánico corpuscular. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, utilizando una mezcladora de cuerpo en V provista de una varilla intensificadora para la aplicación del compuesto orgánico en forma de líquido neto o disolución, o utilizando otros dispositivos de mezclado adecuados. Si el compuesto organofosfínico es un material sólido, su disolución en agua, etanol, tetrahidrofurano o cualquier disolvente adecuado facilitará entonces la aplicación uniforme del compuesto organofosfínico al sólido inorgánico corpuscular.

Al disolver la sustancia sólida en un disolvente, se obtiene más fácilmente un mezclamiento uniforme. Por ejemplo, cuando se disuelve el compuesto organofosfínico en un disolvente apropiado, puede ser añadido una vez que el sólido inorgánico corpuscular está seco, antes de entrar en un micronizador o al propio micronizador al mismo tiempo que se añade el sólido inorgánico corpuscular al micronizador.

5 Una vez que se ha combinado el compuesto organofosfínico con el sólido inorgánico corpuscular, el sólido inorgánico corpuscular tratado puede ser molido por energía de fluidos utilizando vapor de agua o aire para producir un sólido inorgánico corpuscular acabado y tratado que conserva altos niveles del compuesto organofosfínico. Cuando se
10 añade un tratamiento después de todas las operaciones de filtración, la cantidad del tratamiento que queda asociado con el sólido inorgánico corpuscular es mucho mayor que si hubiera una operación de filtración después de la adición del tratamiento superficial. Esto puede reducir el coste global de la producción del sólido inorgánico corpuscular tratado.

15 Cuando, por ejemplo, el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio, se puede añadir el compuesto organofosfínico al dióxido de titanio no tratado directamente obtenido mediante un procedimiento de producción tal como el procedimiento del cloruro o del sulfato. Adicionalmente, el dióxido de titanio sólido inorgánico corpuscular puede ser además tratado con óxidos metálicos, tales como óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zirconio y similares, utilizando cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica, antes del tratamiento con el compuesto organofosfínico del presente invento. Otros ejemplos de tratamientos incluyen fosfatos y estaño. Adicionalmente, el sólido inorgánico corpuscular no tratado o el sólido inorgánico corpuscular tratado puede ser secundariamente trata-
20 do con polialcoholes tales como trimetiloletano y trimetilolpropano o alcanolaminas tales como trietanolamina antes del la adición del compuesto organofosfínico o después de la adición del compuesto organofosfínico. También se puede elegir el tratamiento con fosfatos inorgánicos o combinaciones de fosfatos inorgánicos y óxidos metálicos. Además, se puede elegir el tratamiento con combinaciones o mezclas de los compuestos anteriormente menciona-
25 dos. Cuando el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio, el sólido inorgánico corpuscular que ha sido tratado con un compuesto organofosfínico puede ser, por ejemplo, molido por energía de fluidos usando vapor de agua o aire para producir un sólido inorgánico corpuscular acabado que conserva unos niveles elevados del compuesto organofosfínico, reduciéndose de este modo el coste global de la producción de TiO_2 modificado.

Una vez que se forma el sólido inorgánico corpuscular tratado con ácido organofosfínico, puede ser combinado con un polímero para formar una matriz de polímero. La frase "matriz de polímero" se refiere a la sustancia que comprende un polímero y el sólido inorgánico corpuscular tratado. Los polímeros que pueden tener utilidad en el presente invento incluyen, pero no se limitan a, polímeros para uso en aplicaciones de termoplásticos tales como polímeros de monómeros etilénicos no sustituidos, incluyendo polietileno, polipropileno, polibutileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que contienen de 4 a 12 átomos de carbono o acetato de vinilo; homopolímeros vinílicos, homopolímeros y copolímeros acrílicos, poliamidas, policarbonatos, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estirenos y poliéteres. Otros tipos de polímero adecuados incluyen también poli(cloruro de vinilo), poliuretanos, polisulfonas, poliimidias, poliésteres y poliésteres clorados, polioxitilenos, compuestos fenólicos, compuestos alquídicos, resinas amínicas, resinas epoxídicas, resinas fenoxídicas y resinas acetálicas. Los métodos para combinar polímeros con sólidos inorgánicos corpusculares tratados son bien conocidos por las personas expertas en la técnica.

El sólido inorgánico corpuscular tratado puede ser combinado con el polímero y tener una carga de hasta aproximadamente 85% en peso con respecto al peso de la matriz de polímero. Preferiblemente, se utiliza una carga de sólido inorgánico corpuscular tratado de aproximadamente 50% a aproximadamente 85% en peso con respecto al peso de la matriz de polímero. Esta carga puede ser utilizada como mezcla maestra. Con una "mezcla maestra" se quiere hacer referencia a una mezcla de dos o más sustancias que se combinan entre sí y se combinan luego con uno o más ingredientes adicionales que pueden ser iguales o distintos a las dos primeras sustancias. Los métodos para crear una mezcla maestra con el sólido inorgánico corpuscular tratado son conocidos o fácilmente conocibles por las personas expertas en la técnica. Por ejemplo, se puede crear la mezcla maestra combinando el sólido inorgánico corpuscular tratado y el polímero utilizando una mezcladora BR Banbury o una extrusora de doble tornillo.

Se ha hallado, sorprendente e inesperadamente, que los sólidos inorgánicos corpusculares tratados de este invento no generan gases potencialmente peligrosos ni nocivos cuando se utilizan en combinación con litopón, una carga para polímeros que contiene combinaciones de sulfuro de zinc y sulfato de bario. Por contraste, cuando uno utiliza polienos fosforilados en combinación con litopón se desprende un gas potencialmente peligroso.

También se ha hallado, sorprendente e inesperadamente, que los sólidos inorgánicos corpusculares tratados de este invento imparten una buena resistencia al "lacing" a los polímeros termoplásticos a los que se incorporan. El "lacing" (desarrollo de imperfecciones superficiales), del que se cree que es una medida de la volatilidad para un porcentaje ponderal específico de cargas de sólidos inorgánicos corpusculares y unas temperaturas de procesamiento, se puede manifestar como un hueco o agujero en una película plástica.

Puesto que los sólidos orgánicos corpusculares tratados son particularmente beneficiosos para uso en aplicaciones de termoplásticos, es preferible procesarlos para que, cuando se combinen con polímeros para estas aplicaciones, contengan una ausencia esencial de disolventes orgánicos y agua tanto antes de combinarse con el polímero como después de combinarse con el polímero.

Además, se ha hallado sorprendente e inesperadamente que los sólidos inorgánicos corpusculares preparados de acuerdo con el presente invento presentan una excelente dispersión cuando se incorporan a artículos de películas polímeras termoplásticas. Como conocen las personas que son expertas en la técnica, las películas contienen típicamente hasta aproximadamente un 14% de sólidos inorgánicos tratados.

5 Ejemplos

Con los ejemplos siguientes se exponen realizaciones preferidas del invento. Estas realizaciones son meramente ilustrativas y no están destinadas a limitar, ni se debería interpretar que limitan, en modo alguno el invento reivindicado.

10 Los compuestos fosfínicos de los ejemplos se prepararon de acuerdo con métodos generales conocidos por las personas expertas en la técnica, como se describen en, por ejemplo, J. Med. Chem., 1988, 32, 204, y Zhurnal Obshchei Khimi, 1979, 50, 1744, sujetos a ciertas modificaciones.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se añade 0,90% de ácido diisooctilfosfínico a una base seca de TiO_2 rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

15 Se añadieron 26,8 ml de una disolución de aluminato sódico de 386,4 gramos de Al_2O_3 /litro a 5230 g de TiO_2 de partículas finas, procesado con cloruro, en una suspensión de 350 gramos/litro, con mezclamiento 70 °C. Se ajustó el pH de la suspensión a 7,0 utilizando una disolución de hidróxido sódico al 50% y se dejó que la suspensión envejeciera durante 30 minutos con agitación. La suspensión envejecida fue filtrada y lavada dos veces con partes alícuotas de 5000 ml de agua desionizada, a 80 °C, y fue luego secada durante la noche a 115 °C en una estufa. La torta de filtración seca fue forzada a través de un tamiz de malla número 8 en preparación para el tratamiento con ácido diisooctilsulfónico.

25 Se añadieron gota a gota 9,0 gramos de ácido diisooctilfosfínico (Fluka Chemical), siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO_2 seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo anteriormente descrito, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a mezclas maestras de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y 50% para las evaluaciones de dispersión y "lacing", respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

30 Ejemplo 2

En este ejemplo, se añade 1,10% de ácido diisooctilfosfínico a una base seca de TiO_2 rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

35 Se añadieron gota a gota 11,0 gramos de ácido diisooctilfosfínico (Fluka Chemical), siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO_2 seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

40 El pigmento acabado se incorporó a mezclas maestras de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y 50% para las evaluaciones de dispersión y de "lacing", respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Preparación de ácido di-n-octilfosfínico. A una mezcla agitada de 46,5 g (0,261 moles) de ácido n-octilfosfínico en 250 ml de etanol al 95% se añadió 1-octeno (58,6 g, 0,5218 moles) seguido de 9,042 g (0,026 moles) de peróxido de benzoílo al 70%. Se hizo refluir la mezcla resultante durante 8 horas y luego se añadieron otros 6,758 g (0,0196 moles) de peróxido de benzoílo y se continuó la reacción a reflujo durante 8 horas extra. Se añadieron otros 4,244 g de peróxido de benzoílo (0,01305 moles) y se continuó el reflujo durante 8 horas extra. La mezcla resultante fue enfriada en una nevera y fue filtrada, y se recuperaron 11,8 g de ácido di-n-octilfosfínico utilizando un rotavapor. El sólido fue lavado con 100 ml de etanol enfriado al 95%, y el producto de filtración fue concentrado en el rotavapor y fue metido en la nevera. Tras el enfriamiento, se obtuvieron otros 24,9 g de de ácido di-n-octilfosfínico para alcanzar un total de 36,7 g (48,4% de rendimiento).

Ejemplo 4

En este ejemplo, se añade 0,90% de ácido di-n-octilfosfínico a una base seca de TiO_2 rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

5 Se añadieron gota a gota 9,0 gramos del ácido di-n-octilfosfínico preparado de acuerdo con el método del Ejemplo 3, siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO₂ seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a una mezcla maestra de polietileno de baja densidad que contenía TiO₂ al 75% para las evaluaciones de dispersión. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 5

10 En este ejemplo, se añade 1,10% de ácido di-n-octilfosfínico a una base seca de TiO₂ rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

15 Se añadieron gota a gota 11,0 gramos del ácido di-n-octilfosfínico preparado de acuerdo con el método del Ejemplo 3, siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO₂ seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a una mezcla maestra de polietileno de baja densidad que contenía TiO₂ al 75% para las evaluaciones de dispersión. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 6

25 Preparación de ácido n-octilfosfínico. A una mezcla de 95,1 g (0,897 moles) de hidrato de hipofosfito sódico en 600 ml de etanol al 95% se añadieron 23,8 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se añadió 1-octeno (33,6 g, 0,299 moles) a la mezcla agitada, seguido de 1,69 g (0,0149 moles) de peróxido de hidrógeno al 30%. Se hizo refluir la mezcla resultante durante 8 horas y luego se añadieron otros 1,15 g (0,010 moles) de peróxido de hidrógeno y se continuó con la mezcla de reacción a reflujo durante otras 8 horas. La mezcla resultante fue enfriada y filtrada, y luego se eliminó el etanol utilizando un rotavapor. Se añadieron 200 ml de agua al residuo resultante y luego se añadió una disolución de hidróxido sódico al 50% hasta que la disolución se volvió alcalina. Se sometió dos veces la mezcla a extracción con 200 ml de éter dietílico y luego se acidificó la fase acuosa con ácido sulfúrico concentrado. La capa acuosa fue sometida a extracción con 200 ml de acetato de etilo, y la capa orgánica fue lavada con una disolución saturada de cloruro sódico y fue luego secada sobre sulfato magnésico anhidro. Se decantó la capa orgánica y se lavó el agente desecante con otros 50 ml de acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas fueron sometidas a evaporación en un rotavapor. Se obtuvieron 45,2 g de ácido n-octilfosfínico (84,8% de rendimiento).

Ejemplo 7

35 En este ejemplo, se añade 0,90% de ácido n-octilfosfínico a una base seca de TiO₂ rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

40 Se añadieron gota a gota 11,9 gramos del ácido n-octilfosfínico preparado de acuerdo con el Ejemplo 6, siguiendo un movimiento circular, a 1200 gramos del TiO₂ seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a mezclas maestras de polietileno de baja densidad que contenían TiO₂ al 75% y 50% para las evaluaciones de dispersión y de "lacing", respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 8

45 En este ejemplo, se añade 1,2% de ácido n-octilfosfínico a una base seca de TiO₂ rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

50 Se añadieron gota a gota 14,6 gramos del ácido n-octilfosfínico preparado de acuerdo con el Ejemplo 6, siguiendo un movimiento circular, a 1200 gramos del TiO₂ seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a mezclas maestras de polietileno de baja densidad que contenían TiO₂ al 75% y 50% para las evaluaciones de dispersión y de "lacing", respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Preparación de la sal sódica del ácido n-octilfosfínico. Se disolvieron 35,0 g del ácido n-octilfosfínico preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 en 100 ml de etanol al 95% y se neutralizó la disolución resultante con hidróxido sódico 5 M (EtOH/H₂O, 50/50%) utilizando fenoltaleína como indicador. Se evaporó el disolvente y se recuperó la correspondiente sal sódica.

Ejemplo 10

En este ejemplo, se añade 0,90% de la sal sódica del ácido n-octilfosfínico a una base seca de TiO₂ rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

Se disolvieron 9,0 gramos de la sal sódica del ácido n-octilfosfínico, preparada de acuerdo con el Ejemplo 9, en 80,0 gramos de agua desionizada. Se añadió esta disolución gota a gota, siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO₂ seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a una mezcla maestra de polietileno de baja densidad que contenía TiO₂ al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 11

En este ejemplo, se añade 1,10% de la sal sódica del ácido n-octilfosfínico a una base seca de TiO₂ rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

Se disolvieron 11,0 gramos de la sal sódica del ácido n-octilfosfínico, preparada de acuerdo con el Ejemplo 9, en 84,1 gramos de agua desionizada. Se añadió esta disolución gota a gota, siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO₂ seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a una mezcla maestra de polietileno de baja densidad que contenía TiO₂ al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 12

Preparación de ácido n-hexilfosfínico y su sal sódica. A una mezcla de 95,2 g (0,898 moles) de hidrato de hipofosfito sódico en 600 ml de etanol al 95% se añadieron 23,8 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se añadió 1-hexeno (25,2 g, 0,30 moles) a la mezcla agitada, seguido de 1,76 g (0,0155 moles) de peróxido de hidrógeno al 30%. Se hizo refluir la mezcla resultante durante 8 horas y luego se añadieron otros 1,14 g (0,0101 moles) de peróxido de hidrógeno y se continuó con la mezcla de reacción a reflujo durante otras 8 horas. La mezcla resultante fue enfriada y filtrada, y luego se eliminó el etanol utilizando un rotavapor. Se añadieron 200 ml de agua al residuo resultante y luego se añadió una disolución de hidróxido sódico al 50% hasta que la disolución se volvió alcalina. Se sometió dos veces la mezcla a extracción con 200 ml de éter dietílico y luego se acidificó la fase acuosa con ácido sulfúrico concentrado. La capa acuosa fue sometida a extracción con 200 ml de acetato de etilo, y la capa orgánica fue lavada con una disolución saturada de cloruro sódico y fue luego secada sobre sulfato magnésico anhidro. Se decantó la capa orgánica y se lavó el agente desecante con otros 50 ml de acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas fueron sometidas a evaporación en un rotavapor. Se obtuvieron 37,0 g de ácido n-hexilfosfínico (82,4% de rendimiento).

Luego se disolvieron 35,0 g de ácido n-hexilfosfínico en 100 ml de etanol al 95% y se neutralizó la disolución resultante con hidróxido sódico 5 M (EtOH/H₂O, 50/50%) utilizando fenoltaleína como indicador. Luego se evaporó el disolvente y se recuperó la correspondiente sal sódica.

Ejemplo 13

En este ejemplo, se añade 0,90% de la sal sódica del ácido n-hexilfosfínico a una base seca de TiO₂ rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

Se disolvieron 9,0 gramos de la sal sódica del ácido n-hexilfosfínico, preparada de acuerdo con el Ejemplo 12, en 78,2 gramos de agua desionizada. Se añadió esta disolución gota a gota, siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO₂ seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue

micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a una mezcla maestra de polietileno de baja densidad que contenía TiO_2 al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 14

5 En este ejemplo, se añade 1,10% de la sal sódica del ácido n-hexilfosfínico a una base seca de TiO_2 rutilico procesado con cloruro, que estaba revestida con alúmina al 0,20%.

10 Se disolvieron 11,0 gramos de la sal sódica del ácido n-hexilfosfínico, preparada de acuerdo con el Ejemplo 12, en 86,2 gramos de agua desionizada. Se añadió esta disolución gota a gota, siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO_2 seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 1, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

15 El pigmento acabado se incorporó a una mezcla maestra de polietileno de baja densidad que contenía TiO_2 al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 15

En este ejemplo, se añade 1,0% de ácido diisooctilfosfínico a una base seca de TiO_2 rutilico procesado con sulfato, que estaba revestida con alúmina al 0,40%.

20 Se añadieron 52,4 ml de una disolución de aluminato sódico de 381,6 gramos de Al_2O_3 /litro a 5000 g de TiO_2 de partículas finas, procesado con sulfato, comúnmente conocido como $\text{TiONA}^{\text{®}}$ RUF, asequible de Millennium Chemicals, en una suspensión de 350 gramos/litro, con mezclamiento a 70 °C. Se ajustó el pH de la suspensión a 7,0 utilizando una disolución de hidróxido sódico al 50% y se dejó que la suspensión envejeciera durante 30 minutos con agitación. La suspensión envejecida fue filtrada y lavada tres veces con partes alícuotas de 5000 ml de agua desionizada, a 80 °C, y fue luego secada durante la noche a 115 °C en una estufa. La torta de filtración seca fue forzada a través de un tamiz de malla número 8 en preparación para el tratamiento con ácido diisooctilfosfínico.

25 Se añadieron gota a gota 10,0 gramos de ácido diisooctilfosfínico (Fluka Chemical), siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO_2 seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo anteriormente descrito, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

30 El pigmento acabado se incorporó a mezclas maestras de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y 50% para las evaluaciones de dispersión y de "lacing", respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 16

35 En este ejemplo, se añade 1,36% de ácido diisooctilfosfínico a una base seca de TiO_2 rutilico procesado con sulfato, que estaba revestida con alúmina al 0,40%.

40 Se añadieron gota a gota 13,6 gramos de ácido diisooctilfosfínico (Fluka Chemical), siguiendo un movimiento circular, a 1000 gramos del TiO_2 seco revestido con alúmina y tamizado por malla número 8 preparado del modo descrito en el Ejemplo 15, que se extendió con un espesor de 1 cm sobre una película de polietileno. El pigmento fue mezclado con una espátula grande y fue transferido a una botella Nalgene de boca ancha y 3,79 l de capacidad. La botella que contenía el pigmento fue hecha rodar durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento hecho rodar fue micronizado con vapor de agua para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a mezclas maestras de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y 50% para las evaluaciones de dispersión y de "lacing", respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se trató TiO_2 rutilico, preparado mediante el procedimiento del cloruro, revestido con alúmina hidratada del modo descrito en el Ejemplo 1, con 0,60% en peso de trietanolamina con respecto al peso del pigmento seco.

El pigmento acabado se incorporó a mezclas maestras de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y 50% para las evaluaciones de dispersión y de "lacing", respectivamente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

50

Tabla 1

	Dispersión (cuentas de TiO ₂ /segundo)	"Lacing"
Ejemplo 1	430	1,2
Ejemplo 2	890	1,2
Ejemplo 4	1210	no medido
Ejemplo 5	790	no medido
Ejemplo 7	990	1,1
Ejemplo 8	1000	1,2
Ejemplo 10	1650	no medido
Ejemplo 11	480	no medido
Ejemplo 13	2640	no medido
Ejemplo 14	1290	no medido
Ejemplo 15	420	1,0
Ejemplo 16	780	1,1
Ejemplo comparativo 1	13.700	1,4

DETERMINACIÓN DE LA DISPERSIÓN Y LA CUALIDAD DE "LACING"

Evaluaciones del "lacing"

- 5 La estabilidad de los polímeros que contienen sólidos inorgánicos corpusculares frente a las altas temperaturas es una propiedad importante de las películas de polímero comerciales, especialmente de las aplicaciones de películas de polietileno. La formación de huecos o "lacing" acompaña al fallo de las películas. Se cree que el "lacing" es una medida de la volatilidad para un porcentaje ponderal específico de cargas de sólidos inorgánicos corpusculares y unas temperaturas de procesamiento.
- 10 Para el presente invento, se llevaron a cabo ensayos de "lacing" sobre muestras de concentrado de TiO₂ al 50% preparadas usando un reómetro de par de torsión Haake Record 9000, controlado por ordenador. De este modo, se mezclaron en seco 125 g de TiO₂ y 125 g de LDPE 722 fabricado por Dow Chemical Company y se añadió la mezcla a la cámara precalentada a 75 °C con rotores que giraban a 50 rpm. Un minuto después de la adición de la mezcla de TiO₂/LDPE, se elevó la temperatura de la cámara a 105 °C. Se dejó que el calor de fricción generado por el proceso de mezclamiento impulsara la velocidad de incorporación del TiO₂ al LDPE hasta que se alcanzó una mezcla
- 15 en estado estacionario. Se retiró el concentrado de la cámara de mezclamiento y se puso en una trituradora Cumberland para obtener muestras de concentrado finamente granulado al 50%. Los concentrados granulados fueron acondicionados durante 48 horas a 23 °C y 50% de humedad relativa. Luego se pusieron estos concentrados en LDPE 722 de Dow Chemical para obtener una carga de TiO₂ de 20% en la película final.
- 20 Las evaluaciones del "lacing" se realizaron en una extrusora de 25,4 mm, provista de una matriz de ranura para películas coladas. Se usó un perfil de temperaturas de: matriz a 329 °C, anillo abrazadera a 268 °C, zona 3 a 213 °C, zona 2 a 177 °C y zona 1 a 149 °C. La velocidad del tornillo fue ajustada a aproximadamente 90 rpm. Se usó un rodillo enfriado de cromo pulido de 25,4 cm, dispuesto en conexión con la extrusora, para mantener un espesor de película de 75 µm y para enfriar y transportar las películas. La distancia de los bordes de la matriz al rodillo enfriado era aproximadamente 22 mm y la temperatura era aproximadamente 27 °C.
- 25 Una vez que se hubo puesto la mezcla de TiO₂/LDPE en la tolva, se dejó purgar el material hasta que se notó por vez primera la aparición de un matiz blanco en la película. Para asegurar que se había estabilizado la concentración de TiO₂ en la película, se dejó un intervalo de tiempo de dos minutos antes de que se registraran las observaciones de "lacing" y se obtuviera una muestra pelicular. Luego se purgó la extrusora con LDPE hasta que la película se volvió clara. Se determinó la cualidad de "lacing" contando el tamaño relativo y el número de agujeros generados en
- 30 una muestra pelicular dispuesta sobre una superficie oscura. Se usó un sistema de calificación de 1,0 – 3,0. Se dio

una calificación de 1 a las películas sin "lacing", se dio un 2 a las películas que mostraban el inicio de "lacing" y se dio un 3 a las películas con un "lacing" extremo. Se usaron incrementos de 0,1 para dar una indicación del comportamiento relativo entre las muestras.

Ensayo de dispersión

- 5 Usando un aparato de laboratorio para extrusión a pequeña escala, se obtuvo una medida de la dispersión de sólidos inorgánicos corpusculares en polímeros orgánicos midiendo la cantidad relativa de sólido inorgánico corpuscular atrapado en los tamices de conjuntos de tamices de extrusora. Los ensayos se realizaron utilizando concentrados de TiO_2 al 75% en polietileno de baja densidad preparado utilizando una mezcladora Haake 3000 Rheomix. La mezcladora fue controlada y monitorizada con un reómetro de par de torsión Haake 9000 Rheocord. Se mezclaron en seco 10 337,7 gramos de TiO_2 micronizado y 112,6 gramos de LDPE NA209, fabricado por Equistar, y se añadió la mezcla a la cámara de mezclado a 75 °C con rotores que giraban a 50 rpm. La temperatura de la mezcladora fue programada para que aumentara a 120 °C un minuto después de que se introdujera la mezcla seca en la cámara de mezclado. Una vez que se hubo alcanzado una mezcla en estado estacionario, se mezcló el compuesto durante 3 minutos adicionales. Se retiró el compuesto de la cámara y se granuló usando una trituradora Cumberland.
- 15 Los ensayos de dispersión se llevaron a cabo utilizando una extrusora Killion de tornillo único, modelo KL-100, provista de un tornillo con una relación de longitud a diámetro de 20:1. La extrusora fue precalentada a 166, 177, 199 y 193 °C desde la zona 1 hasta la matriz, respectivamente, y fue hecha funcionar a 70 rpm. Se pasó a través del sistema una purga de 1000 gramos de LDPE NA952, fabricado por Equistar, y se instaló un nuevo conjunto de tamices. El conjunto de tamices consistía en tamices de mallas 40/500/200/100 desde la matriz hacia la boca de la extrusora.
- 20 Después de la estabilización de la temperatura, se alimentaron a la extrusora 133,33 gramos de concentrado granulado de TiO_2 al 75%. Esto fue seguido de una purga de 1500 gramos de NA952 conforme se vaciaba la tolva de alimentación. Una vez que se hubo extruido la purga de LDPE, los tamices fueron retirados, separados y examinados utilizando una técnica de recuento relativo a partir de las mediciones de un espectrómetro de fluorescencia por rayos X. Se obtuvo el número de cuentas de TiO_2 por segundo para los tamices de mallas 100, 200 y 500 del conjunto y se totalizaron las cuentas para obtener el resultado de dispersión. Se desean las menores cuentas de TiO_2 25 por segundo. Se considera que un resultado de cuentas inferior a 5000 representa una excelente dispersión.

REACTIVIDAD CON SULFURO DE ZINC (COMPONENTE REACTIVO DEL LITOPÓN)

- El litopón, una composición que contiene sulfuro de zinc, se utiliza como carga y agente modificador de la viscosidad en diversas composiciones de polímeros. Cuando un pigmento de TiO_2 tratado con un polieno fosforilado tal como 30 Syllfat K[®], asequible de Arizona Chemical Company, es puesto en contacto con sulfuro de zinc a temperaturas superiores a aproximadamente 20 a 25 grados centígrados, se generan olores nocivos. Por contraste, no se generan olores cuando los pigmentos del presente invento son puestos en contacto con sulfuro de zinc bajo las mismas condiciones.

Reactividad con el sulfuro de zinc

35 Ejemplo 17

- Se pusieron 5 gramos de RCL-4 de Millennium Chemicals, un producto pigmentario que comprende dióxido de titanio y un polieno fosforilado, en un vial sellado con 1 gramo de sulfuro de zinc. Se calentó el vial a 200 °C durante 10 minutos y luego se analizó una parte alícuota de la fase gaseosa mediante la combinación de cromatografía de gases y espectroscopía de masas (GC/MS; del inglés, gas chromatography/mass spectroscopy). Se detectó sulfuro de 40 dimetilo. Se detectó un olor nocivo cuando el vial de ensayo estaba sin sellar.

Ejemplo 18

El ensayo de GC/MS usado en el Ejemplo 17 fue repetido utilizando el pigmento de TiO_2 tratado con la sal sódica del ácido n-octilfosfínico, del Ejemplo 11. No se detectaron olores nocivos y no se detectaron componentes organosulfúreos por medio de GC/MS.

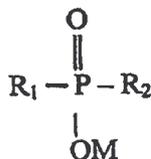
45 Ejemplo 19

El ensayo de GC/MS usado en el Ejemplo 17 fue repetido utilizando el pigmento de TiO_2 tratado con ácido diisooctilfosfínico del Ejemplo 16. No se detectaron olores nocivos y no se detectaron componentes organosulfúreos por medio de GC/MS.

- 50 Habiéndose así descrito y ejemplificado el invento con un cierto grado de particularidad, debería apreciarse que las reivindicaciones siguientes no han de quedar así limitadas sino que van a proporcionar un alcance proporcional a los términos de cada elemento de las reivindicaciones y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de sólido inorgánico corpuscular tratado, que comprende:
- (a) un sólido inorgánico corpuscular seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio y óxido de zinc, y
- 5 (b) un compuesto organofosfínico que tiene la fórmula:

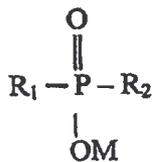


en la que R_1 es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y

R_2 es hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y

M es hidrógeno, amonio, organoamónio o un ion metálico.

- 10 2. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1, en que el sólido inorgánico corpuscular es óxido de zinc.
3. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1, en que el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio.
- 15 4. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1, en que el sólido inorgánico corpuscular es tratado con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polialcoholes, alcanolaminas, fosfatos inorgánicos y mezclas de los mismos.
5. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1, en que dicha composición comprende además un óxido inorgánico.
- 20 6. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 5, en que dicho óxido inorgánico es seleccionado del grupo que consiste en dióxido de silicio, óxido de zirconio y óxido de aluminio.
7. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1, en que R_1 es hexilo, octilo, isooctilo o 2-etilhexilo.
8. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1, en que el compuesto organofosfínico está presente en una cantidad de 0,1 por ciento a 5 por ciento en peso del sólido inorgánico corpuscular, con respecto al peso del sólido inorgánico corpuscular antes del tratamiento del sólido inorgánico corpuscular con el compuesto organofosfínico.
- 25 9. La composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1, en que el compuesto organofosfínico está presente en una cantidad de 5 por ciento a 30 por ciento en peso del sólido inorgánico corpuscular, con respecto al peso del sólido inorgánico corpuscular antes del tratamiento del sólido inorgánico corpuscular con el compuesto organofosfínico.
- 30 10. Una matriz de polímero compuesta de un polímero y la composición de sólido inorgánico corpuscular tratado de la Reivindicación 1.
11. La matriz de polímero de la Reivindicación 10, en que el polímero es polietileno.
- 35 12. La matriz de polímero de la Reivindicación 11, en que la cantidad de la composición de sólido inorgánico corpuscular tratado es del 50 por ciento al 85 por ciento en peso de la matriz de polímero, con respecto al peso de la matriz de polímero.
13. La matriz de polímero de la Reivindicación 12, en que el sólido inorgánico corpuscular es dióxido de titanio.
- 40 14. Un método para preparar una composición de sólido inorgánico corpuscular tratado, en que dicho método comprende las operaciones de: (i) filtrar una suspensión, suspensión que comprende un sólido inorgánico corpuscular seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio y óxido de zinc; y (ii) combinar dicho sólido inorgánico corpuscular con un compuesto organofosfínico después de dicha filtración, en que dicho compuesto organofosfínico tiene la fórmula:



en la que R_1 es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y

R_2 es hidrógeno o un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, y

M es hidrógeno, amonio, organoamonio o un ion metálico.

- 5 15. Un método de acuerdo con la Reivindicación 14, en que el sólido inorgánico corpuscular ha sido tratado con el compuesto organofosfínico antes de una etapa de secado.
16. Un método de acuerdo con la Reivindicación 14, en que el sólido inorgánico corpuscular ha sido tratado con el compuesto organofosfínico durante una etapa de molienda.
- 10 17. Un método de acuerdo con la Reivindicación 14, en que el sólido inorgánico corpuscular ha sido tratado con el compuesto organofosfínico cuando el sólido inorgánico corpuscular está en forma de torta de filtración.