

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 718**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/36** (2006.01)

**C09C 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00975613 .1**

96 Fecha de presentación: **10.11.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1261667**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.12.2002**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE PIGMENTOS HIDROFOBOS DE ÓXIDOS INORGÁNICOS.**

30 Prioridad:  
**12.11.1999 US 165362 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.02.2012**

73 Titular/es:  
**MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS, INC.**  
**200 Wight Avenue, Suite 100**  
**Hunt Valley MD 21030, US**

72 Inventor/es:  
**KOSTELNIK, Robert, J.;**  
**WEBER, Leon y**  
**EL-SHOUBARY, Modasser**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 374 718 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

Procedimientos para la preparación de pigmentos hidrófobos de óxidos inorgánicos

**Campo de la invención:**

5 La invención se refiere en general a la preparación de pigmentos hidrófobos a base de óxidos inorgánicos, y más específicamente a procedimientos para el tratamiento de pigmentos de óxidos inorgánicos en medio acuoso con compuestos orgánicos de silicio con el fin de introducir características hidrófobas al pigmento.

**Antecedentes de la invención:**

10 El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es el pigmento blanco principal utilizado para blanquear, dar brillo y opacidad al papel, pinturas y plásticos. Al igual que muchos otros óxidos inorgánicos, el pigmento de TiO<sub>2</sub> no tratado es de naturaleza hidrófila y, como tal, es mojado fácilmente por el agua pero no mojado por sustancias no polares, como hidrocarburos, plásticos, etc. Por lo tanto, con el fin de incorporar TiO<sub>2</sub> a plásticos, pinturas a base de aceites y otras sustancias no polares, la superficie del TiO<sub>2</sub> con frecuencia debe hacerse hidrófoba para mejorar la capacidad de dispersión del pigmento en la sustancia no polar y mejorar otras propiedades de la sustancia pigmentada resultante.

15 Se han desarrollado numerosos agentes para hacer hidrófobo al TiO<sub>2</sub>, que incluyen derivados fosforilados de ácidos grasos, dialquilsulfosuccinatos y diversos agentes a base de silicona. Algunos ejemplos de "agentes a base de silicona" incluyen silanos, silanos sustituidos, hidrosilatos y condensados de estos silanos, siloxanos, polisiloxanos, y siloxanos y polisiloxanos sustituidos. Los grupos sustituidos son a menudo orgánicos y/o funcionales, es decir, grupos químicamente reactivos. A los efectos de esta divulgación esta clase de agentes silanos, siloxanos y polisiloxanos sustituidos se denominarán como agentes "orgánicos de silicio".

20 En un enfoque para la preparación de pigmentos de TiO<sub>2</sub> hidrófobos, las partículas de TiO<sub>2</sub> son tratadas con compuestos orgánicos de silicio químicamente no reactivos, como poldimetilsiloxanos u otros de estos agentes. Por lo general, estos agentes se aplican a óxidos inorgánicos, como los pigmentos, rociando los agentes sin diluir o en solución sobre las superficies de las partículas. Sin embargo, los pigmentos resultantes muestran comúnmente propiedades físicas deficientes para aplicaciones a alta temperatura y el agente no reactivo puede migrar de la superficie del pigmento produciendo problemas potenciales con el sellado por calor, claridad de impresión y otros problemas relacionados en el producto pigmentado final.

25 La Patente de EE.UU. Núm. 5.759.255 desvela un pigmento nacarado que tiene resistencia a la humedad y resistencia a la intemperie mejoradas, realizado mediante un pigmento nacarado de mica revestido con un óxido metálico que tiene una superficie tratada con aluminio o aluminio-cerio en combinación con un agente de acoplamiento de silano hidrolizado.

30 Otro enfoque para la preparación de un pigmento de TiO<sub>2</sub> hidrófobo implica el tratamiento de los pigmentos inorgánicos con un silano reactivo que se une directamente a la superficie del pigmento. Las Patentes de EE.UU. Números 5.607.994; 5.631.310; 5.889.090; y 5.959.004 (todas ellas asignadas a E.I. du Pont de Nemours and Company, en adelante denominadas colectivamente como "Patentes de DuPont") enseñan el revestimiento de un pigmento de TiO<sub>2</sub> con octiltrietoxisilano en el que se pretende que el silano se una directamente a la superficie del pigmento. Por lo general, el silano reactivo, por ejemplo un octiltrietoxisilano en las Patentes de DuPont, se rocía directamente sobre el pigmento cuando el pigmento está seco o incorporado en una torta de filtración. Algunos procedimientos de la técnica anterior usan mezcladores mecánicos para facilitar la dispersión del silano en el pigmento.

40 Las desventajas de estas técnicas de la técnica anterior incluyen el revestimiento incompleto de las partículas de pigmento por el silano reactivo, incluso con el mezclado mecánico, y una unión menos que óptima del silano reactivo a la superficie de las partículas de pigmento. Además, estas técnicas también producen problemas de procesamiento con respecto a la fabricación del pigmento y con frecuencia introducen problemas ambientales mediante la generación de compuestos orgánicos volátiles, como etanol.

45 Otros procedimientos de la técnica anterior incluyen la aplicación de silanos reactivos en una suspensión orgánica con el fin de obtener un revestimiento más completo y uniforme de las partículas de pigmento. Las desventajas de estas técnicas son que generalmente el disolvente orgánico debe ser removido antes de que pueda proceder el procesamiento del pigmento; por lo que se añade un paso de procesamiento adicional y costoso a la producción del pigmento.

50 Los inventores de la patente anterior, Patente de EE.UU. Número 5.653.794, describen una técnica que supera las desventajas de la utilización de disolventes orgánicos y los problemas ambientales de la técnica anterior con respecto a la generación de compuestos orgánicos volátiles. Esta patente describe un procedimiento de tratamiento para un pigmento TiO<sub>2</sub> en el que se añade un halosilano a una suspensión acuosa de pigmento de TiO<sub>2</sub> y agua. El uso de un halosilano, como octiltriclorosilano, evita la generación de compuestos orgánicos volátiles, como el etanol. En este procedimiento, se genera ácido clorhídrico en solución como el subproducto de la reacción de hidrólisis de los silanos. Dado que el ácido clorhídrico está en solución, puede ser neutralizado fácilmente y eliminado en forma de

sal; evitando así los problemas ambientales asociados con la liberación de compuestos orgánicos volátiles. Por otra parte, debido a que la reacción tiene lugar en una suspensión acuosa de pigmento y agua este procedimiento de tratamiento no requiere la eliminación de disolventes orgánicos del pigmento con el fin de continuar con el procesamiento.

- 5 Se ha encontrado, sin embargo, que la adición del halosilano a una solución acuosa de pigmento y agua da como resultado una mezcla de alta viscosidad que a menudo es difícil de procesar. La presente invención supera esta dificultad mientras mantiene las ventajas de la Patente de EE.UU. Núm. 5.653.794.

#### **Sumario de la invención:**

10 La presente invención proporciona un procedimiento de tratamiento tal como se define en las reivindicaciones para dar partículas de óxidos inorgánicos, como un pigmento de  $\text{TiO}_2$ , hidrófobo que evita los inconvenientes de la técnica anterior. Se ha encontrado que mediante la predispersión de un organohalosilano adecuadamente reactivo en un medio acuoso y el uso intensivo de medios de mezclado (como un emulsificador de rotor estator o un mezclador estático en línea), puede prepararse una dispersión de reactivos. Cuando esta dispersión se combina con partículas de óxido inorgánico, como un pigmento de  $\text{TiO}_2$ , con agitación suficiente, los problemas expuestos anteriormente de la técnica anterior son eliminados. El procedimiento de la presente invención proporciona ventajas de procesamiento inesperadas en la preparación de pigmentos y produce un producto pigmento más económico. El tiempo de preparación del pigmento y los requerimientos de energía del equipo de procesamiento se reducen. Además, los pigmentos hidrófobos preparados mediante el uso de la presente invención tienen buenas propiedades de rendimiento, como capacidad de dispersión en sustancias no polares (es decir, plásticos), y no degradan las propiedades físicas de la sustancia no polar pigmentada, como la resistencia a la formación de orificios de los termoplásticos.

#### **Descripción detallada de la invención:**

15 La presente sección detalla las realizaciones preferidas de la invención. Estas realizaciones se presentan para ilustrar la invención y ayudar en su comprensión. Dado que esta divulgación no es una introducción a los óxidos inorgánicos o la producción de pigmentos de  $\text{TiO}_2$  o su tratamiento o el diseño, fabricación u operación de recipientes de tratamiento, los conceptos básicos conocidos o fácilmente determinables por los expertos en el campo de la producción de  $\text{TiO}_2$  no han sido expuestos en detalle. Conceptos como la elección de materiales o disolventes adecuados para la fabricación, o aditivos adecuados para el procedimiento de tratamiento, o condiciones adecuadas para operar el procedimiento de tratamiento son conocidos o fácilmente determinables por los expertos en la industria. La atención se dirige a los textos adecuados y referencias conocidas para aquellos en el campo de la técnica para más detalles con respecto a estos y otros conceptos que puedan ser necesarios en la práctica de la invención.

20 Los procedimientos para el tratamiento de un pigmento de  $\text{TiO}_2$  con compuestos orgánicos de silicio son bien conocidos en la técnica anterior y se discuten en numerosas referencias, incluyendo las Patentes de EE.UU. Núm. 2.488.440; 2.559.638; 4.061.503; y 4.151.154, las Patentes de DuPont y la Patente de EE.UU. Núm. 5.653.794 por los presentes inventores.

25 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un óxido inorgánico hidrófobo mediante (i) la mezcla de un silano reactivo con un medio acuoso en condiciones para que el silano reactivo se condense sustancialmente y forme una dispersión acuosa reactiva y (ii) la mezcla de la dispersión acuosa resultante con una suspensión de pigmento y agua en condiciones para que la dispersión reactiva reaccione químicamente con el óxido inorgánico directamente o con calentamiento o secado subsiguientes, en la que el óxido inorgánico es un dióxido de titanio.

Los silanos reactivos adecuados útiles en la práctica de la invención pueden ser representados por la fórmula:



30 en la que R representa un grupo alifático, cicloalifático, o aromático no hidrolizable (que incluye un grupo alquilo, aril cicloalquilo o alquilarilo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado) que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X representa un halógeno y  $n=1$  o 2. Preferentemente, el silano reactivo es un organoclorosilano, como butiltriclorosilano, isobutiltriclorosilano, hexiltriclorosilano, octiltriclorosilano, octilmetildiclorosilano, deciltriclorosilano, dodeciltriclorosilano, didecildiclorosilano, dihexitdiclorosilano, dioctildiclorosilano, octadeciltriclorosilano o mezclas de los mismos.

Más preferentemente, el silano reactivo es un organoclorosilano que tiene un grupo R con 4-10 átomos de carbono y, en particular, 6-8 átomos de carbono. El organohalosilano de mayor preferencia es hexiltriclorosilano.

35 Los óxidos inorgánicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que tienen hidroxilos de superficie capaces de condensar con silanos reactivos o sus hidrolizados o condensados. Estos óxidos inorgánicos son representados por las formas rutilo y anatasa de dióxido de titanio. Se prefieren dióxidos de titanio de grado

pigmento estándares, independientemente de si han sido obtenidos a partir de tetracloruro de titanio o de sulfato de titanio.

5 El óxido inorgánico puede ser un óxido inorgánico sin tratar o un óxido inorgánico cuya superficie ha sido tratada por deposición en el mismo de fosfato, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de circonio y similares, utilizando los procedimientos conocidos por los profesionales en el campo del tratamiento de superficies con óxidos inorgánicos. Preferentemente, el óxido inorgánico es óxido de titanio o un pigmento de  $TiO_2$ , cuya superficie es no tratada o tratada por deposición en el mismo de un fosfato hidratado, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de circonio o un material similar.

10 Un modo preferido para la práctica de la invención reivindicada generalmente procede de la siguiente manera. Un organohalosilano reactivo, como hexiltriclorosilano (HTC), se mezcla con un medio acuoso utilizando un mezclador o emulsificador estático de tipo comercial para formar una dispersión que contiene sustancialmente los condensados del silano. Se prefiere mezclar el silano con el medio acuoso utilizando un emulsificador o agitador de alta velocidad, como un mezclador rotor-estator en línea, con el fin de mantener el condensado resultante bien dispersado y minimizar cualquier silano sin reaccionar. Aunque la agitación no es crítica, debe ser suficiente para evitar la gelificación del silano, sus condensados o la dispersión. El tiempo de permanencia de la dispersión en el mezclador por lo general es muy corto, de 0,5 a 1 segundo, si bien pueden utilizarse tiempos mayores. La dispersión es envejecida (por lo general en el mezclador o en una línea de procedimiento o corriente abajo en un mezclador de lotes) durante aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 120 segundos, preferentemente durante aproximadamente 20 segundos. Pueden utilizarse tiempos de envejecimiento mayores si hay agitación suficiente.

20 También se prefiere mantener un valor de pH igual o superior a aproximadamente nueve para ayudar en la conducción de la conversión del silano a condensados de silano. Si bien se prefiere un valor de pH alto de aproximadamente 9, se contempla que la invención puede ser practicada también a valores de pH más bajos, incluso a valores de pH de 1-2. A valores de pH más bajos, puede haber menos conversión del silano en sus condensados pero aún se formará una dispersión reactiva. También se contempla que la invención se practicará al valor de pH que resulta de la mezcla del silano con el medio acuoso; es decir, no se realiza un ajuste del pH. También se contempla que la dispersión que resulta de la mezcla del silano con el medio acuoso puede calentarse para ayudar en la conversión del silano en sus condensados. La temperatura a la que la dispersión puede calentarse será determinada, en su mayor parte, por el tipo de equipo que está disponible. Normalmente, la dispersión puede ser calentada a 70-90°C.

30 La dispersión acuosa resultante se añade durante un período de tiempo a un reactor que contiene una suspensión de pigmento de  $TiO_2$  y agua. La suspensión del pigmento debe ser agitada suficientemente de tal manera que la dispersión reactiva se mezcla rápidamente en el granel de la suspensión del pigmento. La cantidad de dispersión acuosa añadida al reactor es tal que da lugar a una concentración de revestimiento orgánico de silicio en el pigmento final en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 5,0 por ciento en peso basado en el peso del pigmento.

35 Después que la dispersión se mezcla con la suspensión del pigmento, toda la masa se deja llegar a un pH de equilibrio y en consecuencia a una viscosidad uniforme. El pH se eleva a continuación para flocular el pigmento tratado orgánicamente y para facilitar la filtración y el lavado del pigmento. Por lo general, la adición de una fuente de álcali, como hidróxido de sodio, se utiliza para elevar el pH hasta un valor de pH de aproximadamente 7-10 (aunque pueden utilizarse valores de pH más bajos, incluyendo valores tan bajos como aproximadamente 4). La suspensión se envejece durante aproximadamente 30 a 60 minutos para asegurar una mezcla uniforme. Pueden hacerse ajustes adicionales en el pH durante o después del envejecimiento. El pigmento se separa a continuación, se lava hasta que el óxido tiene una resistividad eléctrica de al menos 3000 ohmios, se deshidrata, seca suficientemente, recolecta y microniza.

45 Después de la micronización, el pigmento tratado puede ser utilizado para dispersión en un material plástico, como un material de poliolefina, por lo general de polietileno. Los pigmentos de los procesos de la presente invención han mostrado excelentes propiedades de dispersión en plásticos y no degradan las propiedades de resistencia a la formación de orificios de las películas plásticas pigmentadas resultantes.

50 El producto pigmento hidrófobo de los procedimientos de esta invención brinda una capacidad de procesamiento en compuestos de polímeros por lo menos tan buena como los pigmentos preparados de acuerdo con los procedimientos de la técnica anterior; es decir, la capacidad de dispersión de los productos de los procedimientos de la presente invención en polímeros es por lo menos tan buena como la de los pigmentos de la técnica anterior y la resistencia a la formación de orificios de los compuestos de polímeros resultantes que contienen los productos de los procedimientos de la presente invención es tan buena como la de los compuestos de polímeros de la técnica anterior.

55 Los polímeros representativos en los que los productos de los procedimientos de la presente invención pueden ser utilizados incluyen, entre otros, polímeros de monómeros no sustituidos etilénicamente, que incluyen polietileno, polipropileno, polibutileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que contienen 4 a 12 átomos de carbono o acetato de vinilo; homopolímeros de vinilo, homopolímeros y copolímeros acrílicos, poliamidas, policarbonatos, poliestirenos, acrilonitrilo-butadieno-estirenos, poliéteres y similares.

Los siguientes ejemplos exponen realizaciones preferidas de la invención. Estas realizaciones son meramente ilustrativas y no pretenden, y no debe interpretarse que limitan la invención reivindicada de ninguna manera.

## Ejemplos

### Ejemplo Comparativo 1

5 Una suspensión de  $\text{TiO}_2$  y agua se preparó de la siguiente manera. Se añadió  $\text{TiO}_2$  estándar suficiente en un tanque de 567 litros y se diluyó con agua para obtener una suspensión de  $\text{TiO}_2$  que contiene que 86,4 kg de  $\text{TiO}_2$  a una concentración de 350 gramos/litro. El tanque estaba equipado con dos mezcladores helicoidales ortogonales de 22,9 cm. La suspensión se calentó, y mantuvo a, aproximadamente 70°C por inyección directa de vapor. El pH inicial de la suspensión era de aproximadamente 2,5. A continuación, se bombearon aproximadamente 837,7 gramos de hexil triclorosilano (HTCS) en el tanque durante 45 minutos. El HTCS fue dirigido sobre la superficie de la suspensión a medio camino entre el centro del tanque y la pared exterior. El pH de la suspensión se redujo a aproximadamente 1,5 después de la adición del HTCS. La suspensión tratada con HTCS era muy fluida y aparentemente bien mezclada.

10 El pH de la suspensión se ajustó a 7,9 con aproximadamente 1080 ml de una solución de hidróxido de sodio al 50%. Significativamente, la viscosidad de la suspensión se incrementó notablemente cuando el pH se elevó por encima de 4,5. A un pH de aproximadamente 7,9, la suspensión se mezcló bien en el centro del tanque, pero no había prácticamente ningún movimiento en la suspensión cerca de las paredes del tanque. Una viscosidad Brookfield de una muestra de la suspensión fue de aproximadamente 1200 cps.

15 La suspensión fue envejecida a 70°C y a un pH de 7,9 con un mezclado durante aproximadamente 45 minutos. Después de aproximadamente 35 minutos de envejecimiento en estas condiciones la viscosidad se redujo a 400 cps. Al final del período de envejecimiento el pH se equilibró a aproximadamente 7,4. Se reajustó el pH a aproximadamente 8,5 y la suspensión se envejeció más durante 20 minutos con agitación, aún a 70°C. La medición de la viscosidad Brookfield al final del segundo período de envejecimiento fue de 320 cps.

20 La suspensión de  $\text{TiO}_2$  tratada con HTCS se filtró y lavó utilizando un filtro rotatorio al vacío. La torta de filtración recolectada fue secada en estufa a 110°C durante aproximadamente 12 horas. Se forzaron porciones de la torta de filtración seca a través de un tamiz de malla 8 y se micronizaron con vapor a 260°C. Se realizaron evaluaciones de formación de orificios midiendo el tamaño relativo y el número de orificios generados en una muestra de película dispuesta sobre una superficie oscura, y el pigmento dio una resistencia a la formación de orificios excelente con una calificación de 1,1.

### Ejemplo 1

25 El Ejemplo 1 se preparó de una manera similar al Ejemplo Comparativo 1, excepto porque se preparó primero una dispersión de aproximadamente 2,3% de HTCS en medio acuoso y se dejó reaccionar durante aproximadamente 2,4 minutos (ver a continuación) antes de la introducción de la dispersión resultante en la suspensión de  $\text{TiO}_2$ .

30 Como en el ejemplo comparativo, se añadió una suspensión de  $\text{TiO}_2$  adecuada a un tanque de 567 litros (81,3 cm de diámetro) y se diluyó hasta obtener una suspensión de  $\text{TiO}_2$  que contenía 85,5 kg de  $\text{TiO}_2$  a una concentración de 350 gramos/litro. El tanque estaba equipado con dos mezcladores helicoidales ortogonales de 22,9 cm, y la suspensión se calentó y mantuvo a 70°C por inyección directa de vapor. El pH inicial de la suspensión era aproximadamente de 2,5.

35 El HTCS se hizo reaccionar con agua en un arreglo de flujo continuo para formar la dispersión. Se equipó un vaso de precipitados de 2000 ml con un dispersor de alta velocidad Ultra Turrax® Modelo T-45 operado a su máxima velocidad. El caudal de HTCS fue de 19,2 gramos/minuto, y el caudal de agua fue de 825,4 gramos/minuto. Esto proporcionó un tiempo de permanencia de 2,4 minutos. La dispersión acuosa formada a partir de HTCS y agua se dejó desbordar en el tanque que contenía la suspensión de  $\text{TiO}_2$  de esta manera durante 43 minutos. El pH de la suspensión fue de aproximadamente 1,6 después de la adición de la dispersión, y la suspensión tratada orgánicamente fue fluida y se mezcló bien.

40 Se ajustó el pH de la suspensión a 8,2 con 1450 ml de una solución de hidróxido de sodio al 50%. En contraste con el ejemplo 1, la viscosidad no aumentó notablemente a medida que el pH se elevó por encima de aproximadamente 4,5 como lo demostró el movimiento de la suspensión en el tanque. A un pH de 8,2, la viscosidad Brookfield de una muestra de la suspensión removida del tanque se midió en aproximadamente 470 cps. La suspensión fue envejecida a 70°C con un mezclado durante 60 minutos. Al final del período de envejecimiento el pH se había reducido a aproximadamente 7,8 y la viscosidad se midió en aproximadamente 500 cps.

45 La suspensión de  $\text{TiO}_2$  tratada orgánicamente se filtró y lavó utilizando un filtro rotatorio al vacío. La torta de filtración fue secada en estufa a 110°C durante aproximadamente 12 horas. Se forzaron porciones de la torta de filtración seca a través de un tamiz de malla 8 y se micronizaron con vapor a 260°C. Se realizaron evaluaciones de formación de orificios, midiendo el tamaño relativo y el número de orificios generados en una muestra de película dispuesta sobre una superficie oscura y el producto mostró una resistencia a la formación de orificios excelente con calificaciones de 1,2 y 1,5 determinadas en dos porciones del producto. De este modo, en comparación con la adición directa de

HTCS a la suspensión de  $\text{TiO}_2$ , la adición de la dispersión de HTCS y agua a la suspensión de  $\text{TiO}_2$  produjo una mezcla con viscosidad Brookfield significativamente menor, por lo tanto, capacidad de procesamiento más fácil.

#### Ejemplo 2

5 El producto se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que se hicieron reaccionar 630,3 gramos de HTCS con agua en la unidad emulsificadora de flujo continuo de modo que se formó una dispersión al 1,5%, con un tiempo de residencia de 2,0 minutos, antes del desbordamiento en 81 kg de  $\text{TiO}_2$  en una suspensión de 350 gramos/litro. Las viscosidades Brookfield antes y después del envejecimiento de la suspensión tratada orgánicamente fueron de 410 y 500 cps, respectivamente. El producto final produjo un valor de resistencia a la formación de orificios de 1,1.

#### 10 Ejemplo 3

El producto se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2, excepto porque se añadieron 125,5 gramos de ácido fosfórico al 85% a 91,35 kg de  $\text{TiO}_2$  antes de la adición de la dispersión. Se hicieron reaccionar 552,7 gramos de HTCS con agua en la unidad de flujo continuo para formar una dispersión al 2,0%, con un tiempo de permanencia de 4,1 minutos, antes del desbordamiento en la suspensión de  $\text{TiO}_2$ . El pH al final del período de adición de los productos de reacción de HTCS/agua fue de 1,6, y la viscosidad Brookfield se midió en 470 cps. El pH de la mezcla se ajustó a 7,8 utilizando hidróxido de sodio al 50% y la mezcla se envejeció durante 60 minutos a 70°C.

Después del envejecimiento de 60 minutos, el pH era de 7,7 y la viscosidad Brookfield se midió en 490 cps. Se ajustó el pH a 8,7 con solución de hidróxido de sodio al 50%, y el producto se terminó de acuerdo con el ejemplo 2. El producto final dio un valor de resistencia a la formación de orificios de 1,2.

#### 20 Preparación de muestras para el ensayo de formación de orificios

Se prepararon concentrados de  $\text{TiO}_2$  50%: polietileno 50% utilizando un Reómetro de Par Controlado por Ordenador Haake Rheocord 9000. Se mezclaron en seco 125 g de  $\text{TiO}_2$  y 125 g de LDPE 722 fabricado por Dow Chemical Company y se añadieron a la cámara precalentada a 75°C con rotores funcionando a 50 rpm. Un minuto después de la adición de la mezcla de  $\text{TiO}_2$ /LDPE, la temperatura de la cámara se elevó a 105°C. El calor de la fricción generado por la mezcla se utilizó para dirigir la velocidad de incorporación del  $\text{TiO}_2$  en el LDPE hasta obtener una mezcla en estado estacionario. Se retiró el concentrado caliente de la cámara de mezclado y después se colocó en una Trituradora Cumberland para obtener muestras de concentrado al 50% finamente granulado.

#### Evaluaciones de formación de orificios

30 La estabilidad a alta temperatura, o resistencia a la formación de orificios, es una propiedad importante de los óxidos inorgánicos utilizados en aplicaciones de películas de polietileno. Se considera a la formación de orificios una medida de la volatilidad del concentrado a cargas de porcentaje en peso de pigmento y temperaturas de procesamiento específicas. Las pruebas de formación de orificios se llevaron a cabo en muestras de concentrado de  $\text{TiO}_2$  50% preparadas de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Los concentrados se acondicionaron durante 48 horas a 23°C y una humedad relativa del 50%. A continuación, los concentrados se dejaron caer en el LDPE 722 para lograr una carga del 20% de  $\text{TiO}_2$  en la película final. Las evaluaciones de formación de orificios se realizaron en un extrusor de 2,54 cm equipado con una matriz de ranura para la fabricación de películas moldeadas. Se utilizó un perfil de temperatura de matriz de 329,4°C, anillo de sujeción de 268,3°C, zona 3 de 212,8°C, zona 2 de 176,7°C, zona 1 de 148,9°F. La velocidad del tornillo se fijó en aproximadamente 90 rpm.

40 Se utilizó un rodillo de enfriamiento cromado, pulido, de 25,4 cm para enfriar y transportar las películas y se configuró para mantener un espesor de película de 75 mm. La distancia del rodillo de enfriamiento a los labios de la matriz fue de aproximadamente 22 mm y la temperatura fue de aproximadamente 27°C.

45 Después de que la mezcla de  $\text{TiO}_2$ /LDPE fue colocada en la tolva, se dejó correr el material hasta observarse por primera vez la aparición de color blanco en la película transparente. Con el fin de garantizar que la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la película se había estabilizado, se permitió un intervalo de tiempo de dos minutos antes de registrar las observaciones y tomar una muestra de la película. El extrusor se purgó a continuación con LDPE hasta que la película volvió a ser transparente. El rendimiento de la formación de orificios fue calificado mediante el recuento del tamaño relativo y número de orificios generados en una muestra de película dispuesta sobre una superficie oscura. Se utilizó un sistema de clasificación de 1,0 - 3,0. Se dio una calificación de 1 a las películas sin formación de orificios, 2 a las películas que muestran el inicio de la formación de orificios y 3 a las películas con formación de orificios extrema. Se utilizaron incrementos de 0,1 para dar cierta indicación del rendimiento relativo entre las muestras.

55 Después de leer la presente divulgación, incluyendo los ejemplos anteriores, las construcciones y realizaciones alternativas se volverán evidentes para los expertos en la técnica. Estas variaciones se consideran plenamente dentro del ámbito de la invención. La presente invención está limitada únicamente por las reivindicaciones que siguen y sus equivalentes.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un óxido inorgánico hidrófobo que comprende las etapas de:
- (i) mezclar un silano reactivo que tiene una fórmula
- $$R_nSiX_{4-n}$$
- 5 en la que R representa un grupo alquilo, aril cicloalquilo o alquilarilo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono. X representa un halógeno y n=1 o 2,
- con un medio acuoso de modo que el silano reactivo se condense sustancialmente y forme una dispersión acuosa reactiva y,
- 10 (ii) mezclar la dispersión acuosa resultante con una suspensión de óxido inorgánico en agua para producir una mezcla,
- (iii) formar un revestimiento hidrófobo en el óxido inorgánico a través de una reacción química entre el óxido inorgánico y la dispersión,
- en la que el óxido inorgánico es un dióxido de titanio.
2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el silano reactivo se mezcla con el medio acuoso en la etapa (i) usando un mezclador rotor-estator en línea o un emulsificador.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el silano reactivo se mezcla con un medio acuoso a un pH superior a 9.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el óxido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en óxidos de titanio, caolín y otras arcillas, óxido de aluminio, óxido de silicio, trihidratos de aluminio, óxidos de circonio, 20 óxidos de zinc, óxidos de hierro, pigmentos de cadmio, pigmentos de cromato, óxidos de cromo, fibras de vidrio, copos de vidrio, y wollastonita.
5. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que el dióxido de titanio ha sido tratado por deposición en el mismo de fosfato, óxido de aluminio, óxido de silicio u óxido de circonio.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que X es un grupo cloro, n=1, y R es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 carbonos.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el silano se selecciona del grupo que consiste en hexiltriclorosilano, hexildiclorosilano, octiltriclorosilano, octildiclorosilano y mezclas de los mismos.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además las etapas siguientes:
- 30 agitación de la mezcla hasta obtener una viscosidad uniforme;
- ajuste del pH de la mezcla a un pH en el intervalo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 10; y
- envejecimiento de la mezcla.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la mezcla se agita hasta alcanzar una viscosidad Brookfield en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 500 cps.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende además las etapas de:
- 35 separación del óxido inorgánico hidrófobo formado a partir de la mezcla;
- lavado de los óxidos inorgánicos hidrófobos separados;
- secado del óxido; y
- micronización del óxido.
- 40 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el óxido inorgánico hidrófobo separado se lava hasta que el óxido tiene una resistividad eléctrica de al menos 3000 ohmios.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que la micronización se realiza utilizando un micronizador de vapor, un micronizador de aire o ambos.

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la cantidad de silano reactivo es suficiente para formar un revestimiento hidrófobo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso del óxido inorgánico hidrófobo.

5 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de un dióxido de titanio hidrófobo que comprende las etapas de:

(i) mezclar un silano reactivo que tiene una fórmula



10 en la que R representa un grupo alquilo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, Cl representan un grupo cloro y n=1 o 2, con un medio acuoso a un pH de aproximadamente 9 o mayor, de modo que el silano reactivo se condense sustancialmente y forme una dispersión acuosa reactiva;

(ii) mezclar la dispersión acuosa resultante con una suspensión de dióxido de titanio y agua para formar una mezcla en la que la dispersión reacciona químicamente con el dióxido de titanio directamente o con calentamiento o secado subsiguientes para formar un dióxido de titanio hidrófobo;

(iii) agitar la mezcla hasta obtener una viscosidad uniforme;

15 (iv) ajustar el pH de la mezcla a un pH en el intervalo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 10;

(v) envejecer la mezcla;

(vi) separar el pigmento de dióxido de titanio hidrófobo formado a partir de la mezcla;

(vii) lavar el dióxido de titanio hidrófobo separado hasta que el óxido tiene una resistividad eléctrica de al menos 3000 ohmios;

20 (viii) secar el pigmento; y

(ix) micronizar el pigmento utilizando un micronizador de vapor, un micronizador de aire o ambos.

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 en el que la cantidad de silano reactivo es suficiente para formar un revestimiento hidrófobo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso del pigmento dióxido de titanio hidrófobo.

25 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el silano se selecciona del grupo que consiste en hexiltriclorosilano, hexildiclorosilano, octiltriclorosilano, octildiclorosilano, o mezclas de los mismos.