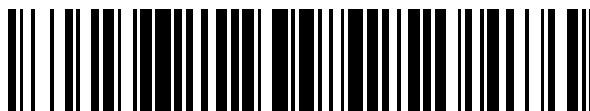


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 864**

51 Int. Cl.:

C09C 3/08 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03017267 .0**

96 Fecha de presentación: **30.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1386948**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2004**

54 Título: **Pigmentos tratados con compuestos organosulfónicos**

30 Prioridad:
31.07.2002 US 209128

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
**MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS, INC.
20 WIGHT AVENUE
HUNT VALLEY, MD 21030, US**

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

74 Agente/Representante:
Miltenyi, Peter

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).

ES 2 379 864 T3

DESCRIPCIÓN

Pigmentos tratados con compuestos organosulfónicos

La presente invención se refiere a pigmentos, y en particular, pigmentos que se han tratado con ciertos compuestos organosulfónicos, tales como ácidos organosulfónicos y sus sales.

La incorporación de pigmentos en matrices poliméricas se ha realizado durante muchos años, y a lo largo de los años, se han incorporado y continúan incorporándose pigmentos en matrices poliméricas por muchos motivos. Por ejemplo, pueden usarse pigmentos como cargas. También pueden usarse para conferir mejores atributos físicos y químicos a matrices poliméricas, incluyendo actividad química disminuida y estabilidad térmica mejorada, especialmente resistencia a la formación de ampollas en aplicaciones de película polimérica extruida. Con el fin de obtener diferentes beneficios, pueden tratarse los pigmentos de diferentes formas, incluyendo mediante la adición de tratamientos de superficie.

Los pigmentos usados comúnmente para su incorporación en matrices poliméricas incluyen dióxido de titanio y caolín. Los tratamientos de superficie comúnmente conocidos que se han aplicado a estos pigmentos incluyen silanos, alcanolaminas, polioles, ácidos alquilfosfónicos y polienos fosforilados. El tratamiento óptimo dependerá en parte de los atributos que se desean en un pigmento tratado, lo que dependerá en parte de la aplicación en la que se usará. A menudo se desea proporcionar un pigmento hidrófobo que sea estable, fácil de preparar, económico, que pueda dispersarse en un alto grado en polímeros y que no es reactivo en presencia de otros aditivos tales como litopón. Sin embargo, a pesar de los numerosos tratamientos de superficie conocidos, por diversos motivos, incluyendo el coste y las propiedades deseadas, ningún tratamiento de superficie conocido es ideal para todas las aplicaciones. Por tanto, hay siempre una necesidad de desarrollar nuevos y mejores tratamientos para pigmentos.

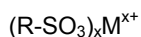
Una opción poco explorada para tratar pigmentos es el uso de compuestos organosulfónicos tales como ácidos organosulfónicos y sus sales. Estos compuestos se han sugerido como tratamientos para carbonato de calcio con el fin de mejorar las propiedades de flujo de composiciones de moldeo y las propiedades mecánicas de artículos conformados producidos a partir de composiciones de moldeo. Sin embargo, tal uso limitado no se ha extendido a otras aplicaciones, tales como óxidos de metal y sus mezclas madres en polímeros tales como polietileno, o artículos producidos a partir de los mismos.

También se han sugerido compuestos organosulfónicos como tensioactivos que pueden usarse con pigmentos mediante unión a los pigmentos a través de cationes metálicos. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5,260,353 enseña el uso de cationes metálicos hidrolizados para unir especies tensioactivas químicamente a superficies particuladas con un requisito de la adición de un tratamiento con tensioactivo en una suspensión dentro de un intervalo de pH especificado que depende del catión metálico. Funcionando a un pH ácido particular, este método de la técnica anterior usa iones metálicos para activar superficies particuladas y para permitir la unión química de un tensioactivo a la superficie del sitio de metal activado. Con este método, se sugiere que un tensioactivo está firmemente unido a la superficie del sustrato. Debido a las condiciones específicas en las que este proceso debe ponerse en práctica, puede ser indeseablemente engorroso controlar si se desea garantizar una mínima pérdida del tratamiento de superficie.

El documento US-A-4,386,169 da a conocer matrices poliméricas que están reforzadas con materiales particulados de carga de carbonato de calcio. Los materiales particulados se tratan en la superficie con un ácido sulfónico orgánico o sal de amonio del mismo, y un ácido graso o sal del mismo.

Sorprendentemente, se encontró que podía producirse un pigmento hidrófilo que comprende una base pigmentaria con un compuesto organosulfónico que no está estrechamente unido, sino que tiene buena dispersibilidad. La presente invención proporciona pigmentos novedosos económicos y de fácil preparación que tienen una excelente dispersión en concentrados poliméricos que comprenden hasta el 85% del TiO_2 tratado basándose en el peso de la matriz polimérica y proporcionan excelente resistencia a la formación de ampollas cuando se procesan para dar películas delgadas tales como películas de polietileno a altas temperaturas. La presente invención también proporciona métodos para preparar estos pigmentos. Los pigmentos producidos según la presente invención pueden incorporarse en una matriz polimérica que puede ser un producto final como tal o un producto que se procesará adicionalmente tal como en una mezcla madre que puede diluirse para dar una película polimérica.

La presente invención proporciona pigmentos tratados para su uso en matrices poliméricas, así como métodos para preparar estos pigmentos. Los pigmentos tratados pueden comprender dióxido de titanio que se trata con uno o más compuestos organosulfónicos. Opcionalmente, estos pigmentos comprenderán además un óxido de metal. Los pigmentos tratados pueden formarse tratando un dióxido de titanio con un ácido organosulfónico o una sal de un ácido organosulfónico que puede representarse mediante la siguiente fórmula:



en la que

$x = 1, 2, 3, \text{ ó } 4$

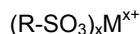
M es un hidrógeno, amonio, organoamonio o ión metálico con una valencia de +1, +2, +3 ó +4; y

R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 22 átomos de carbono.

Según una realización, la presente invención proporciona un pigmento que comprende:

a. un dióxido de titanio; y

5 b. un compuesto organosulfónico que tiene la fórmula:



en la que

x = 1, 2, 3 ó 4

M es un hidrógeno, amonio, organoamonio o ión metálico con una valencia de +1, +2, +3 ó +4 y

10 R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 22 átomos de carbono.

Los pigmentos tratados de la presente invención pueden combinarse con y dispersarse fácilmente en polímeros para formar matrices poliméricas tras haberse combinado la base pigmentaria con el compuesto organosulfónico. Los pigmentos de la presente invención, que se han tratado con compuestos organosulfónicos, presentan excelente resistencia a la formación de ampollas cuando se incorporan en artículos poliméricos tales como películas.

15 Adicionalmente, la presente invención también proporciona un pigmento que no genera olores tóxicos cuando se mezcla con litopón a altas temperaturas.

Según un método preferido para preparar los pigmentos de la presente invención, se combina un dióxido de titanio con un compuesto organosulfónico de fórmula I en un entorno que tiene un pH mayor de o igual a aproximadamente pH 6 antes de la adición del compuesto organosulfónico. También es preferible que el pH tras la adición del compuesto organosulfónico sea mayor de o igual a aproximadamente pH 6. Además, estas sustancias preferiblemente se combinan posteriormente de cualquier acción de filtración.

20 Los pigmentos tratados de la presente invención pueden usarse también para preparar mezclas madre de polímeros altamente cargadas. Los pigmentos tratados presentan excelentes calidades de dispersión cuando se incorporan en mezclas madre que contienen hasta aproximadamente el 85% de los pigmentos tratados con compuestos organosulfónicos. Estas mezclas madre altamente cargadas son especialmente útiles en aplicaciones en las que la dispersión y la estabilidad térmica, especialmente la resistencia a la formación de ampollas, son críticas.

25 Los pigmentos tratados de la presente invención tienen las ventajas de ser estables, fáciles de preparar, pueden dispersarse en un alto grado en polímeros y no reaccionan en presencia de otros aditivos tales como litopón. Tales pigmentos tratados pueden ser útiles en la fabricación de plásticos y otros productos.

30 La presente invención proporciona pigmentos para su uso conjuntamente con polímeros y los métodos para preparar estos pigmentos. Según la presente invención, se trata un dióxido de titanio con un compuesto organosulfónico. El pigmento tratado resultante puede combinarse entonces con un polímero para formar una matriz polimérica.

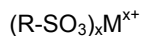
35 La presente descripción no pretende ser un tratado sobre o bien pigmentos o bien la producción de matrices poliméricas y se remite a los lectores a textos apropiados, disponibles y otros materiales en el campo para información adicional y detallada sobre cualquier aspecto de la puesta en práctica de esta invención.

40 Los pigmentos tratados preparados según la presente invención comprenden un dióxido de titanio que se trata con un compuesto organosulfónico. Preferiblemente, el pigmento comprende además un óxido de metal tal como óxido de aluminio. La frase "base pigmentaria" tal como se usa en el presente documento se refiere al pigmento que es dióxido de titanio que no se ha tratado con un compuesto organosulfónico. Cuando la base pigmentaria es dióxido de titanio, el dióxido de titanio puede ser o bien rutilo, producido mediante el procedimiento de o bien sulfato o bien cloruro, o bien anatasa, producida mediante el procedimiento de sulfato. Los procedimientos para preparar los pigmentos de rutilo y anatasa los conocen bien los expertos en la técnica.

45 Los compuestos organosulfónicos de la presente invención pueden tener grupos hidrocarbonados de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbonados útiles en la presente invención incluyen etilo, propilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo y similares. Preferiblemente, el grupo hidrocarbonado es un hexilo lineal, un octilo lineal o 2-etilhexilo.

50 Con el fin de preparar el pigmento tratado de la presente invención, la base pigmentaria se trata con un compuesto organosulfónico que puede representarse en general mediante la fórmula I, que incluye no sólo ácidos organosulfónicos sino también sus sales. Estos compuestos organosulfónicos de fórmula I pueden sintetizarse de

novo u obtenerse de fuentes comerciales tales como Aldrich Chemical y Sanwa Chemical. La frase “compuesto organosulfónico” se refiere a ácidos organosulfónicos y las sales de ácidos organosulfónicos. Para compuestos que pueden representarse mediante la fórmula I, preferiblemente R será hexilo, octilo o 2-etilhexilo. La fórmula I es:



- 5 en la que R representa un grupo orgánico saturado, insaturado, ramificado, lineal o cíclico que tiene desde 2 hasta 22 átomos de carbono; X es igual a 1, 2, 3 ó 4; y M representa hidrógeno, un ión metálico, ión amonio o ión organoamonio tal como trietanolamina protonada. Preferiblemente, si M es un ión metálico, es un ión metálico con una valencia de +1, +2, +3 ó +4 tal como Na¹⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ o Ti⁴⁺.

- 10 Los compuestos organosulfónicos descritos anteriormente, que forman el tratamiento de superficie de la presente invención, se usarán para tratar la base pigmentaria para formar un pigmento tratado. La frase “pigmento tratado” se refiere a cualquier base pigmentaria que se ha modificado o tratado en su superficie. La frase “pigmento tratado con organosulfónico” se refiere a una base pigmentaria que se ha tratado con cualquier sustancia que pueda representarse mediante la fórmula I anterior. La cantidad de compuesto organosulfónico usada para tratar la base pigmentaria es preferiblemente de desde aproximadamente el 0,1 por ciento hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso, basándose en el peso de la base pigmentaria; más preferiblemente desde aproximadamente el 0,3 por ciento hasta aproximadamente el 2,0 por ciento; y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 0,7 por ciento hasta aproximadamente el 1,2 por ciento.

- 20 El compuesto organosulfónico puede combinarse con la base pigmentaria en una cualquiera de varias etapas de producción. Uno de los motivos por el que el compuesto organosulfónico puede incorporarse en una cualquiera de varias etapas de producción de los procedimientos de cloruro y/o sulfato es que se cree que no hay ningún subproducto de la interacción del compuesto organosulfónico y la superficie del pigmento, o como máximo, agua o una sal pueden ser los subproductos, ambos de los cuales se eliminan fácilmente.

- 25 Preferiblemente, la combinación de la base pigmentaria y el tratamiento de superficie de la invención se producirá a una temperatura de desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 270°C. La temperatura óptima a la que la base pigmentaria y el tratamiento de superficie se combinan depende de la etapa en el procedimiento de producción del pigmento en la que se añade el tratamiento de superficie.

- 30 Los compuestos organosulfónicos se combinan preferiblemente con la base pigmentaria mientras que la base pigmentaria está a un pH mayor de o igual a pH 6. Más preferiblemente, el pH es de entre aproximadamente pH 6,5 y aproximadamente pH 7,5. Preferiblemente, los metales estarán presentes en su forma de óxido, y lo más preferiblemente, estará presente óxido de aluminio en el momento en el que el compuesto organosulfónico está añadiéndose. Preferiblemente se usará entre aproximadamente el 0,2% en peso y el 1,2% en peso de alúmina basándose en el peso del pigmento. El uso de alúmina en la producción de pigmentos lo conocen bien los expertos en la técnica.

- 35 En estas condiciones, la base pigmentaria puede denominarse como “una base pigmentaria no activada”, con el fin de distinguir de circunstancias en las que un metal tal como aluminio está presente en su forma iónica y activa la base pigmentaria. Durante procedimientos preparatorios tales como la producción de TiO₂, estos valores de pH en los que existe una “base pigmentaria inactivada” pueden encontrarse, por ejemplo, cuando se ha formado una torta de filtro, o tras haber añadido el compuesto organosulfónico al pigmento. Las adiciones en estos puntos son particularmente beneficiosas porque en el procesamiento convencional no se realiza filtración posterior; en consecuencia, los compuestos organosulfónicos no se eliminarán y el procedimiento puede realizarse de manera económica.

- 40 Los métodos para añadir el compuesto organosulfónico pueden ser similares a métodos para añadir otros tratamientos de superficie que se incorporan de manera flexible y fácil en procedimientos de producción de pigmentos. Hay muchos sitios durante la producción de un pigmento en los que el compuesto organosulfónico puede añadirse y los puntos de adiciones descritos en el presente documento no pretenden ser exhaustivos. El punto óptimo durante el que añadir el compuesto organosulfónico dependerá en parte del procedimiento en el que va a incorporarse.

- 45 En el más sencillo de los métodos, el compuesto organosulfónico puede añadirse mediante pulverización o vertido en un sistema en el que la base pigmentaria ya está presente. Para maximizar la distribución del compuesto organosulfónico, puede desearse mezclar o agitar el compuesto organosulfónico y la base pigmentaria. Los métodos para mezclar un tratamiento y una base pigmentaria los conocen bien los expertos en la técnica. Pueden usarse dispositivos tales como una mezcladora V-Shell equipada con una intensificadora para la aplicación de un líquido a un polvo u otros dispositivos de mezclado adecuados conocidos ahora o que pueden llegar a conocerse por los expertos en la técnica.

- 55 Alternativamente, el compuesto organosulfónico puede dosificarse en un micronizador junto con el polvo de pigmento que va a triturarse. Pueden usarse técnicas de micronización por aire o vapor a temperaturas de desde temperatura ambiente hasta 250°C o superior tal como conocen o pueden conocer fácilmente los expertos en la técnica.

En el procedimiento de producción convencional, el compuesto organosulfónico puede añadirse, a modo de ejemplo adicional, en la alimentadora de secado por pulverización, a un dispositivo de molienda de alta intensidad o a una alimentación de micronizador antes de o simultáneamente con la micronización. Tal como se describió anteriormente, no es eficaz añadir el compuesto organosulfónico a una suspensión de pigmento antes de la filtración y el lavado puesto que una parte del compuesto organosulfónico se perderá tras el lavado del pigmento. En cambio, la adición de los compuestos organosulfónicos de la presente invención a la torta de filtro o a la alimentación de micronizador minimiza la pérdida de la parte orgánica, mejorando de ese modo la eficacia de fabricación. Es deseable añadir el compuesto organosulfónico a una torta de filtro fluidizada, lavada con agitación con el fin de garantizar un mezclado uniforme del compuesto organosulfónico entre las partículas de pigmento. Por tanto, en algunas realizaciones, es deseable añadir el compuesto organosulfónico tras cualquier etapa de filtración y lavado, pero antes de cualquier etapa de secado.

Si el compuesto organosulfónico se añade a un pigmento seco tal como un producto de secadora por pulverización o alimentación de micronizador, debe tenerse particular cuidado para garantizar un mezclado uniforme del compuesto organosulfónico con el polvo de pigmento. Esto puede lograrse, por ejemplo, usando una mezcladora V-Shell equipada con una barra intensificadora para la aplicación del compuesto orgánico como una disolución o un líquido puro u otros dispositivos de mezclado adecuados. Si el compuesto de ácido organosulfónico es un material sólido, entonces la disolución en agua, etanol, tetrahidrofurano o cualquier disolvente adecuado ayudará en la aplicación uniforme del compuesto de ácido organosulfónico a la base pigmentaria.

Si el compuesto organosulfónico es una sustancia sólida, puede disolverse en cualquier disolvente apropiado, tal como agua, alcohol, tetrahidrofurano, etc., antes de añadirse a la base pigmentaria. Disolviendo la sustancia sólida en un disolvente, se obtiene un mezclado uniforme más fácilmente. Por ejemplo, cuando el compuesto organosulfónico se disuelve en un disolvente apropiado, puede añadirse tras secarse la base pigmentaria, antes de su entrada en un micronizador.

Tras haberse combinado el compuesto organosulfónico con la base pigmentaria, el pigmento tratado puede molerse con energía fluida usando vapor o aire para producir pigmentos acabados que conservan altos niveles del compuesto organosulfónico. Cuando se añade un tratamiento tras todas las etapas de filtración, la cantidad del tratamiento que permanece asociado con el pigmento es mucho mayor que si hubiese una etapa de filtración tras la adición del tratamiento de superficie. Esto reduciría el coste global de producción del pigmento tratado.

Cuando el pigmento es dióxido de titanio, el compuesto de ácido organosulfónico puede añadirse al dióxido de titanio sin tratar directamente obtenido de un procedimiento de producción tal como los procedimientos de cloruro o sulfato. Alternativamente, la base pigmentaria de dióxido de titanio puede tratarse además con óxidos de metal adicionales, tales como óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zirconio y similares, usando cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica, antes del tratamiento con el compuesto organosulfónico de la presente invención. Otros ejemplos de tratamientos incluyen fosfatos y estaño. Adicionalmente, la base pigmentaria sin tratar o el pigmento tratado pueden tratarse de manera secundaria con polialcoholes tales como trimetiloetano y trimetilolpropano o alcanolaminas tales como trietanolamina antes de la adición del compuesto organosulfónico o pueden añadirse posteriormente a la adición del compuesto organosulfónico. Puede elegirse tratar con fosfatos inorgánicos o combinaciones de fosfatos inorgánicos y óxidos de metal. Además, puede elegirse tratar con combinaciones o mezclas de los compuestos mencionados anteriormente. Cuando la base pigmentaria es dióxido de titanio, los pigmentos que se han tratado con un compuesto organosulfónico pueden molerse con energía fluida usando vapor o aire para producir pigmentos acabados que conservan altos niveles del compuesto organosulfónico reduciendo de ese modo el coste global de producción de TiO_2 modificado.

Una vez formado el pigmento organosulfónico tratado, puede combinarse entonces con un polímero para formar una matriz polimérica. La frase "matriz polimérica" se refiere a la sustancia que comprende el polímero y el pigmento tratado. Los pigmentos que pueden ser de uso en la presente invención incluyen pero no se limitan a polímeros de monómeros de etileno no sustituido, 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 de vinilo, homopolímeros y copolímeros acrílicos, poliamidas, policarbonatos, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estirenos y poliéteres. Otros tipos de polímeros adecuados también incluyen poli(cloruro de vinilo), poliuretanos, polisulfonas, poliimidas, poliésteres y poliésteres clorados, polioxietilenos, fenólicos, alquídicos, aminorresinas, resinas epoxídicas, fenoxirresinas y resinas de acetal. Los expertos en la técnica conocen bien métodos para combinar pigmentos tratados con polímeros.

El pigmento tratado puede combinarse con el polímero y tiene una carga de hasta aproximadamente el 85% en peso, basándose en el peso de la matriz polimérica. Preferiblemente, se usa una carga de pigmento tratado de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 85% en peso basándose en el peso de la matriz polimérica. Esta carga puede usarse como mezcla madre. Una "mezcla madre" pretende referirse a una mezcla de dos o más sustancias que se combinan entre sí y luego se combinan con uno o más otros componentes que pueden ser iguales o diferentes de cualquiera de las primeras dos sustancias. Los métodos para crear una mezcla madre con el pigmento tratado los conocen o los conocen fácilmente los expertos en la técnica. Por ejemplo, la mezcla madre puede crearse combinando el pigmento tratado y el polímero usando una mezcladora BR Banbury.

Se ha encontrado, sorprendente e inesperadamente, que los pigmentos tratados de esta invención no generan gases potencialmente peligrosos o tóxicos cuando se usan en combinación con la carga de polímero litopón, que contiene combinaciones de sulfuro de zinc y sulfato de bario. En cambio, cuando se usan polímeros fosforilados en combinación con litopón, se emite un gas potencialmente peligroso.

- 5 Se ha encontrado, sorprendente e inesperadamente, que los pigmentos tratados de esta invención confieren buena resistencia a la formación de ampollas a polímeros en los que se incorporan. La formación de ampollas, que se cree que es una medida de la volatilidad a un porcentaje en peso de cargas de pigmentos y temperaturas de procesamiento específicos, puede manifestarse como un hueco o agujero en una película de plástico.

- 10 Además, se ha encontrado sorprendente e inesperadamente que los pigmentos preparados según la presente invención presentan una excelente dispersión cuando se incorporan en artículos de película polimérica.

Ejemplos

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

Determinación de la dispersión y del rendimiento de formación de ampollas

15 Evaluaciones de la formación de ampollas

La estabilidad a alta temperatura de polímeros que contienen pigmentos es una propiedad importante de películas poliméricas comerciales, especialmente aplicaciones de película de polietileno. La formación de huecos o "formación de ampollas" acompaña al fallo de películas. Se cree que la formación de ampollas es una medida de la volatilidad a un porcentaje en peso de cargas de pigmentos y temperaturas de procesamiento específicos.

- 20 Para la presente invención, se realizaron pruebas de formación de ampollas en muestras de concentrado de TiO_2 al 50% preparadas usando un reómetro de par de torsión controlado por ordenador Haake Rheocord 9000. Por tanto, se combinaron en seco 125 g de TiO_2 y 125 g de LDPE 722 fabricado por Dow Chemical Company y se añadieron a la cámara precalentada a 75°C con los rotores funcionando a 50 rpm. Un minuto tras la adición de la mezcla de TiO_2 /LDPE, se elevó la temperatura de la cámara hasta 105°C. Se dejó que el calor friccional generado por el
- 25 proceso de mezclado dirigiese la tasa de incorporación del TiO_2 en el LDPE hasta que se logró una mezcla en estado estacionario. Se extrajo el concentrado de la cámara de mezclado y se colocó en una trituradora Cumberland para obtener muestras de concentrado al 50% finamente granuladas. Se acondicionaron los concentrados granulados durante 48 horas a 23°C y un 50% de humedad relativa. Estos concentrados se diluyeron entonces en LDPE 722 de Dow Chemical para lograr una carga del 20% de TiO_2 en la película final.

- 30 Se realizaron las evaluaciones de la formación de ampollas en una prensa extrusora de 1" equipada con una boquilla de ranura de película de colada. Se usó un perfil de temperatura de 625°F en la boquilla, 515°F en el anillo de la abrazadera, 415°F en la zona 3, 350°F en la zona 2 y 300°F en la zona 1. Se fijó la velocidad del husillo a aproximadamente 90 rpm. Se usó un rodillo de enfriamiento de cromo pulido de 25,4 cm, fijado conjuntamente con la prensa extrusora, para mantener un grosor de película de 75 μm , y para enfriar y transportar las películas. La
- 35 distancia del rodillo de enfriamiento de los labios de la boquilla era de aproximadamente 22 mm y la temperatura era de aproximadamente 27°C.

- Tras colocarse la mezcla de TiO_2 /LDPE en la tolva, se dejó purgar el material hasta que se observó por primera vez la aparición de un tinte blanco en la película. Para garantizar que la concentración de TiO_2 en la película se había estabilizado, se dejó un intervalo de tiempo de dos minutos antes de que se registraran las observaciones de la
- 40 formación de ampollas y se obtuviese una muestra de la película. Entonces se purgó la prensa extrusora con LDPE hasta que la película se volvió transparente. Se determinó el rendimiento de formación de ampollas contando el tamaño relativo y el número de agujeros generados en una muestra de la película dispuesta sobre una superficie oscura. Se usó un sistema de clasificación de 1,0 - 3,0. Se dio una clasificación de 1 a películas sin formación de ampollas, se dio 2 a películas que mostraban la aparición de formación de ampollas y se dio 3 a películas con
- 45 formación de ampollas extrema. Se usaron incrementos de 0,1 para dar una indicación del rendimiento relativo entre las muestras.

Pruebas de dispersión

- Usando un aparato de extrusión de laboratorio a pequeña escala, se obtuvo una medición de la dispersión del pigmento en polímeros orgánicos midiendo la cantidad relativa de pigmento atrapado en tamices de paquetes de
- 50 tamices de prensa extrusora. Se hicieron las pruebas usando concentrados de TiO_2 al 75% en polietileno de baja densidad preparado usando una mezcladora Haake 3000 Rheomix. Se controló la mezcladora y se monitorizó con un reómetro de par de torsión Haake 9000 Rheocord. Se combinaron en seco 337,7 gramos de TiO_2 micronizado y 112,6 gramos de LDPE NA209 fabricado por Equistar y se añadieron a la cámara de mezclado a 75°C con los rotores funcionando a 50 rpm. Se programó que la temperatura de la mezcladora aumentase hasta 120°C un minuto
- 55 tras introducirse la combinación seca en la cámara de mezclado. Tras lograrse una mezcla en estado estacionario, se mezcló el compuesto durante otros 3 minutos. Se retiró el compuesto de la cámara y se granuló usando una

tritadora Cumberland.

- Se realizaron las pruebas de dispersión usando una prensa extrusora de un solo husillo de Killion, modelo KL-100 equipada con un husillo de 20:1 de longitud con respecto a diámetro. Se precalentó la prensa extrusora a 330, 350, 390 y 380°F desde la zona 1 hasta la boquilla, respectivamente, y se hizo funcionar a 70 rpm. Se ejecutó una purga de 1000 gramos de LDPE NA952 fabricado por Equistar a través del sistema, y se instaló un nuevo paquete de tamices. El paquete de tamices consistía en tamices de 40/500/200/100 de malla desde la boquilla hacia la garganta de la prensa extrusora. Tras la estabilización de la temperatura, se alimentaron 133,33 gramos de concentrado de TiO_2 al 75% granulado a la prensa extrusora. A esto le siguieron 1500 gramos de purga de NA952 a medida que la tolva de alimentación se vaciaba. Tras extruirse la purga de LDPE, se retiraron los tamices, se separaron y se sometieron a prueba usando una técnica de recuento relativo a partir de las mediciones de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. Se obtuvo el número de recuentos de TiO_2 por segundo para los tamices de 100, 200 y 500 de malla en el paquete y se sumaron para obtener el resultado de dispersión. Un resultado de recuento de menos de 5000 se considera que representa una excelente dispersión.

Ejemplo 1

- En este ejemplo, se añade el 0,90% de la sal de sodio del ácido octilsulfónico a la base de TiO_2 de rutilo del procedimiento de cloruro en seco, que se recubrió con alúmina al 0,20%.

- Se añadieron 25,9 ml de una disolución de 386,4 gramos de Al_2O_3 /litro de aluminato de sodio a 5000 gramos de TiO_2 del procedimiento de cloruro de partículas finas en una suspensión de 350 gramos/litro con mezclado a 70°C. Se ajustó el pH de la suspensión a 7,0 usando una disolución de hidróxido de sodio al 50%, y se dejó envejecer la suspensión durante 30 minutos con agitación. Se filtró la suspensión envejecida y se lavó tres veces con alícuotas de 5000 ml de agua desionizada a 80°C, y entonces se secó durante la noche a 115°C en un horno. Se forzó la torta de filtro secada a través de un tamiz de 8 de malla en la preparación para el tratamiento con la sal de sodio del ácido octilsulfónico.

- Se añadieron gota a gota 9,0 gramos de la sal de sodio de ácido octilsulfónico (Aldrich Chemical) como una disolución en tetrahidrofurano en un movimiento circular a 1000 gramos del TiO_2 recubierto con alúmina, de 8 de malla, seco que se extendió hasta un grosor de 1 cm sobre una película de polietileno. Se mezcló el pigmento con una espátula grande y se transfirió a una botella Nalgene de boca ancha de un galón. Se laminó la botella que contenía el pigmento durante 10 minutos en un molino de rodillos. Se micronizó por vapor el pigmento laminado para producir el pigmento acabado.

- Se incorporó el pigmento acabado en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y al 50% para las evaluaciones de la formación de ampollas y la dispersión. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se añadió el 1,1% de la sal de sodio del ácido octilsulfónico a la base de TiO_2 de rutilo del procedimiento de cloruro en seco, que se recubre con alúmina al 0,20%.

- Se añadieron gota a gota 11,0 gramos de la sal de sodio del ácido octilsulfónico (Aldrich Chemical) como una disolución al 23% en tetrahidrofurano en un movimiento circular a 1000 gramos del TiO_2 recubierto con alúmina, de 8 de malla, seco preparado tal como se describió en el ejemplo 1, que se extendió hasta un grosor de 1 cm sobre una película de polietileno. Se mezcló el pigmento con una espátula grande y se transfirió a una botella Nalgene de boca ancha de un galón. Se laminó la botella que contenía el pigmento durante 10 minutos en un molino de rodillos. Se micronizó por vapor el pigmento laminado para producir el pigmento acabado.

Se incorporó el pigmento terminado en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y al 50% para las evaluaciones de la formación de ampollas y la dispersión. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 3

- En este ejemplo, se añadió el 1,1% de ácido octilsulfónico (forma ácida) a una torta de filtro lavada de la base de TiO_2 de rutilo del procedimiento de cloruro, que se recubrió con alúmina al 0,20%.

Se enjuagó con agua desionizada una columna de resina de intercambio iónico de ácido fuerte Dowex 50W-X8 que se enjuagó previamente con ácido sulfúrico 2 M para eliminar el ácido de enjuague en exceso. El enjuague continuó hasta que el eluyente de la columna volvió a pH neutro. Se drenó el agua en exceso de la columna hasta que el nivel del líquido estaba al nivel de la resina.

- Se disolvieron 20 gramos de la sal de sodio de ácido 1-octanosulfónico en 100 ml de agua desionizada y se añadieron a la columna de intercambio iónico. Se drenó el eluyente de la columna al desecho hasta que el pH se volvió ácido, tiempo en el que comenzó la recogida del eluyente. La velocidad de flujo del eluyente era de aproximadamente 1 gota por segundo. Se recogió el eluyente hasta que el nivel de líquido en la columna alcanzó la parte superior de la resina. Se añadieron 100 ml de agua desionizada a la columna como lavado. Se recogieron 30

ml adicionales del eluyente tras los 100 ml iniciales. Se transfirió el líquido a un vidrio de reloj grande y se colocó en un desecador a vacío para el secado. Se usó la forma ácida secada del ácido octilsulfónico para tratar el TiO_2 tal como se describe a continuación.

Se añadieron 11,6 ml de una disolución de 386,4 gramos de Al_2O_3 /litro de aluminato de sodio a 2240 gramos de TiO_2 del procedimiento de cloruro de partículas finas en una suspensión de 350 gramos/litro con mezclado a 70°C. Se ajustó el pH de la suspensión a 7,0 usando una disolución de hidróxido de sodio al 50%, y se dejó envejecer la suspensión durante 30 minutos con agitación. Se filtró la suspensión envejecida y se lavó tres veces con alícuotas de 2000 ml de agua desionizada a 80°C. Se diluyó una parte de la torta de filtro que contenía 1020 gramos de TiO_2 hasta el 27,6% en sólidos con agua. Se añadieron 11,2 gramos de la forma ácida del ácido 1-octanosulfónico a la torta de filtro resuspendida a 70°C con mezclado. Se secó la torta de filtro tratada en un horno a 110°C durante 24 horas. Se forzó la torta de filtro secada a través de un tamiz de 8 de malla y se micronizó por vapor para producir el pigmento acabado.

Se incorporó el pigmento acabado en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y al 50% para las evaluaciones de la formación de ampollas y la dispersión. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 4

En este ejemplo, se añadió el 0,90% de ácido hexilsulfónico (forma ácida) a la base de TiO_2 de rutilo del procedimiento de cloruro en seco, que se recubre con alúmina al 0,20%.

Se enjuagó con agua desionizada una columna de resina de intercambio iónico de ácido fuerte Dowex 50W-X8 que se enjuagó previamente con ácido sulfúrico 2 M para eliminar el ácido de enjuague en exceso. El enjuague continuó hasta que el eluyente de la columna volvió a pH neutro. Se drenó el agua en exceso de la columna hasta que el nivel del líquido estaba al nivel de la resina.

Se disolvieron 20 gramos de la sal de sodio del ácido 1-octanosulfónico en 100 ml de agua desionizada y se añadieron a la columna de intercambio iónico. Se drenó el eluyente de la columna al desecho hasta que el pH se volvió ácido, tiempo en el que comenzó la recogida del eluyente. La velocidad de flujo del eluyente era de aproximadamente 1 gota por segundo. Se recogió el eluyente hasta que el nivel de líquido en la columna alcanzó la parte superior de la resina. Se añadieron 100 ml de agua desionizada a la columna como lavado. Se recogieron 30 ml adicionales del eluyente tras los 100 ml iniciales. Se transfirió el líquido a un vidrio de reloj grande y se colocó en un desecador a vacío para el secado. Se usó la forma ácida secada del ácido octilsulfónico para tratar el TiO_2 tal como se describe a continuación.

Se añadieron gota a gota 9,0 gramos de ácido hexilsulfónico en un movimiento circular a 1000 gramos de TiO_2 recubierto con alúmina, de 8 de malla, seco preparado tal como se describió en el ejemplo 1, que se extendió hasta un grosor de 1 cm sobre una película de polietileno. Se mezcló el pigmento con una espátula grande y se transfirió a una botella Nalgene de boca ancha de un galón. Se laminó la botella que contenía el pigmento durante 10 minutos en un molino de rodillos. Se micronizó por vapor el pigmento laminado para producir el pigmento acabado.

Se incorporó el pigmento acabado en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y al 50% para las evaluaciones de la formación de ampollas y la dispersión. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 5

En este ejemplo, se añadió el 0,90% de la sal de amonio del ácido octilsulfónico a la base de TiO_2 de rutilo del procedimiento de cloruro en seco, que se recubre con alúmina al 0,20%.

Se enjuagó con agua desionizada una columna de resina de intercambio iónico de ácido fuerte Dowex 50W-X8 que se enjuagó previamente con hidróxido de amonio 2 M para eliminar el hidróxido de amonio en exceso. El enjuague continuó hasta que el eluyente de la columna volvió a pH neutro. Se drenó el agua en exceso de la columna hasta que el nivel del líquido estaba al nivel de la resina.

Se disolvieron 40 gramos de la sal de sodio de ácido 1-octanosulfónico en 200 ml de agua desionizada y se añadieron a la columna de intercambio iónico. La velocidad de flujo del eluyente era de aproximadamente 1 gota por segundo. Se recogió el eluyente hasta que el nivel de líquido en la columna alcanzó la parte superior de la resina. Se añadieron 100 ml de agua desionizada a la columna como lavado. Se recogieron 30 ml adicionales del eluyente tras los 100 ml iniciales. Se transfirió el líquido a un vidrio de reloj grande y se colocó en un desecador a vacío a 43°C para el secado. Se analizó que la sal de amonio del ácido octilsulfónico era pura a aproximadamente el 84%. Se usó la sal de amonio secada del ácido hexilsulfónico para tratar el TiO_2 tal como se describe a continuación.

Se añadieron gota a gota 9,0 gramos de la sal de amonio del ácido octilsulfónico como una disolución al 23% en agua desionizada en un movimiento circular a 1000 gramos de TiO_2 recubierto con alúmina, de 8 de malla, seco preparado tal como se describió en el ejemplo 1, que se extendió hasta un grosor de 1 cm sobre la película de polietileno. Se mezcló el pigmento con una espátula grande y se transfirió a una botella Nalgene de boca ancha de un galón. Se laminó la botella que contenía el pigmento durante 10 minutos en un molino de rodillos. Se micronizó

por vapor el pigmento laminado para producir el pigmento acabado.

Se incorporó el pigmento acabado en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y al 50% para las evaluaciones de la formación de ampollas y la dispersión. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo 6

- 5 En este ejemplo, se añadió el 0,90% de la sal de amonio del ácido octilsulfónico a la base de TiO_2 de rutilo del procedimiento de cloruro en seco, que se recubre con alúmina al 0,20%.

Se obtuvo la sal de amonio del ácido octilsulfónico de Sanwa Chemical Company y se analizó como pura al 97%. Se añadieron gota a gota 9,0 gramos de la sal de amonio del ácido octilsulfónico (Sanwa Chemical) como una disolución al 23% en agua desionizada en un movimiento circular a 1000 gramos de TiO_2 recubierto con alúmina, de 8 de malla, seco preparado tal como se describió en el ejemplo 1, que se extendió hasta un grosor de 1 cm sobre la película de polietileno. Se mezcló el pigmento con una espátula grande y se transfirió a una botella Nalgene de boca ancha de un galón. Se laminó la botella que contenía el pigmento durante 10 minutos en un molino de rodillos. Se micronizó por vapor el pigmento laminado para producir el pigmento acabado.

- 15 Se incorporó el pigmento acabado en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y al 50% para las evaluaciones de la formación de ampollas y la dispersión. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se trató TiO_2 de rutilo, preparado mediante el procedimiento de cloruro, recubierto con alúmina hidratada tal como se describió en el ejemplo 1 con el 0,60% en peso de trietanolamina basándose en el peso del pigmento seco.

- 20 Se incorporó el pigmento acabado en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y al 50% para las evaluaciones de la formación de ampollas y la dispersión. Los resultados se facilitan en la tabla 1.

TABLA 1

	<u>Dispersión</u> <u>(recuentos/segundo)</u>	<u>Formación de</u> <u>ampollas</u>
Ejemplo 1	420	1,6
Ejemplo 2	337	1,6
Ejemplo 3	990	2,2
Ejemplo 4	670	1,6
Ejemplo 5	2.380	no medido
Ejemplo 6	1.450	1,7
Ejemplo comparativo 1	13.700	1,4

- 25 Los datos ilustran que el rendimiento de dispersión de un pigmento de TiO_2 que se ha tratado con un compuesto organosulfónico mejora drásticamente con respecto a un pigmento de base similar tratado con un tratamiento orgánico comercialmente usado, convencional, trietanolamina (ejemplo comparativo 1) mientras que el rendimiento de formación de ampollas sigue estando en un intervalo bueno hasta la aparición de la formación de ampollas en el peor de los casos.

Ejemplo 7

- 30 Se colocó una porción de RCL-4 en un vial sellado con sulfuro de zinc. Se calentó el vial hasta 200°C durante 10 minutos y entonces se analizó una alícuota de la fase gaseosa mediante espectrometría de masas y cromatografía de gases combinadas (EM/CG). Los resultados de EM identificaron la presencia de componentes odoríferos; principalmente disulfuro de dimetilo y trisulfuro de dimetilo.

Ejemplo 8

- 35 Se repitió la prueba de EM/CG usada en el ejemplo 7 usando los pigmentos preparados en los ejemplos 3 y 4 en lugar del RCL-4. No se detectaron componentes de azufre.

REIVINDICACIONES

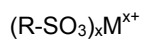
1. Pigmento que comprende:
 - a. dióxido de titanio, en el que dicho dióxido de titanio no está activado mediante un ión metálico; y
 - b. un compuesto organosulfónico que tiene la fórmula:

$$(R-SO_3)_xM^{x+}$$
 en la que
 $x = 1, 2, 3 \text{ ó } 4$
 M se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, iones organoamonio o iones metálicos con una valencia de +1, +2, +3 ó +4, y
 R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 22 átomos de carbono.
2. Pigmento según la reivindicación 1, en el que el dióxido de titanio se trata con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polialcoholes, alcanolaminas, fosfatos inorgánicos y mezclas de los mismos.
3. Pigmento según la reivindicación 1, en el que el compuesto organosulfónico es una sal de sulfonato de organoamonio.
4. Pigmento según la reivindicación 1, que comprende además un óxido inorgánico.
5. Pigmento según la reivindicación 4, en el que dicho óxido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en dióxido de silicio, óxido de zirconio y óxido de aluminio.
6. Pigmento según la reivindicación 1, en el que R es hexilo, octilo o 2-etilhexilo.
7. Pigmento según la reivindicación 1, en el que el compuesto organosulfónico está presente en la cantidad de desde aproximadamente el 0,1 por ciento hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso del dióxido de titanio, basándose en el peso de dióxido de titanio antes de tratar el dióxido de titanio con el compuesto organosulfónico.
8. Matriz polimérica compuesta por un polímero y el pigmento según la reivindicación 1.
9. Matriz polimérica según la reivindicación 8, en la que el polímero es polietileno.
10. Matriz polimérica según la reivindicación 8, en la que la cantidad del pigmento es de desde aproximadamente el 50 por ciento hasta aproximadamente el 85 por ciento en peso de la matriz polimérica, basándose en el peso de la matriz polimérica.
11. Método para preparar un pigmento, que comprende: (i) filtrar una suspensión, comprendiendo dicha suspensión dióxido de titanio en el que dicho dióxido de titanio no está activado mediante un ión metálico; y (ii) combinar dicho dióxido de titanio tras dicha filtración con un compuesto organosulfónico, en el que dicho compuesto organosulfónico tiene una fórmula de:

$$(R-SO_3)_xM^{x+}$$
 en la que
 $x = 1, 2, 3 \text{ ó } 4$
 M se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, iones organoamonio o iones metálicos con una valencia de +1, +2, +3 ó +4
 y R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 22 átomos de carbono.
12. Método según la reivindicación 11, en el que el dióxido de titanio se ha tratado con el compuesto organosulfónico antes de una etapa de secado.
13. Método según la reivindicación 11, en el que el dióxido de titanio se ha tratado con el compuesto organosulfónico durante una etapa de molienda.
14. Método según la reivindicación 11, en el que el dióxido de titanio se ha tratado con el compuesto organosulfónico cuando el dióxido de titanio es una torta de filtro.
15. Método según la reivindicación 11, en el que dicha combinación se produce a una temperatura de desde

aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 270°C.

16. Método para preparar un pigmento, que comprende combinar un dióxido de titanio seco y un compuesto organosulfónico, en el que dicho compuesto organosulfónico tiene una fórmula de:



5 en la que

x= 1, 2, 3 ó 4

M se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, iones organoamonio o iones metálicos con una valencia de +1, +2, +3 ó +4

y R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 22 átomos de carbono.

- 10 17. Método según la reivindicación 16, en el que el dióxido de titanio se ha tratado con el compuesto organosulfónico durante una etapa de micronización.