

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 291**

51 Int. Cl.:

B32B 27/14 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007 E 07853638 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2094484**

54 Título: **Dióxido de titanio modificado con polisiloxano**

30 Prioridad:

21.12.2006 US 643294

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.05.2014

73 Titular/es:

**CRISTAL USA INC. (100.0%)
20 Wight Avenue, Suite 150
Hunt Valley, MD 21030 , US**

72 Inventor/es:

**KOSTELNIK, ROBERT J.;
DRURY, CHRISTOPHER J. y
WHEDDON, CHARLES A.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 461 291 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).

Dióxido de titanio modificado con polisiloxano**Descripción**

5 Esta invención se refiere a una partícula obtenida tratando dióxido de titanio con un polisiloxano. Se desvelan mezclas de estas partículas con polímeros orgánicos.

Antecedentes de la invención

10 El dióxido de titanio ha encontrado un uso extendido. Típicamente se usa en otra matriz para impartir ciertas propiedades. Por ejemplo, se usa ampliamente como un pigmento blanco para pinturas y polímeros. Otras aplicaciones usan dióxido de titanio en pequeñas partículas que tiene diferentes propiedades ópticas. Para estas y otras aplicaciones, es fundamental tener buena dispersión del dióxido de titanio. A menudo se añaden agentes dispersantes al dióxido de titanio. La selección del agente dispersante es a menudo un compromiso entre efectividad, coste, compatibilidad con otros aditivos en la matriz, y propiedades de actuación en la matriz. Por esta razón, se ha trabajado mucho para mejorar la dispersión de dióxido de titanio en varias matrices.

20 Se ha estudiado una variedad de tratamientos. La patente de Estados Unidos Nº 6.646.037 trata el dióxido de titanio con sales de ácido sulfónico de alquilo y la patente de Estados Unidos Nº 6.765.041 desvela el tratamiento con ésteres de fosfato de alquilo. Se han usado compuestos de organosilicio. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos Nº 4.061.503 desvela el tratamiento de dióxido de titanio particulado con un compuesto de silicio sustituido por poliéter para mejorar la capacidad para dispersarse de dióxido de titanio en pinturas y plásticos pigmentados y/o rellenos, y composiciones de compuesto de plástico reforzado.

25 La patente de Estados Unidos Nº 4.810.305 desvela un organopolisiloxano con mejora capacidad para dispersarse. El polisiloxano es un hidrosiloxano tal como polimetilhidrosiloxano. Las patentes de Estados Unidos números 5.607.994, 5.631.310, 5.889.090 y 5.959.004 desvelan el uso de una mezcla de un silano hidrolizable tal como butiltrimetoxisilano y un polisiloxano tal como polidimetilsiloxano. La patente de Estados Unidos Nº 5.932.757 describe una mezcla de oligómeros de alquilalcoxisilanos.

30 La patente de Estados Unidos Nº 6.620.234 desvela la mezcla de clorosilano reactivo tal como triclorosilano hexílico con dióxido de titanio en un medio acuoso para formar dióxido de titanio revestido. El ácido hidroclicórico del subproducto se neutraliza y se retira como una sal.

35 DE 197 24 638 A1 desvela composiciones de policarbonato retardante que comprenden dióxido de titanio y, opcionalmente, un organopolisiloxano.

40 EP 1 690 902 A2 desvela nanopartículas de materiales tales como dióxido de titanio que se modifican con un polisiloxano de fórmula general $(R^1_x R^{2-3-x} Si R^3)_y R^5$, donde R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , x e y se definen en el presente documento.

45 Mientras se ha investigado mucho en lo relativo al revestimiento de dióxido de titanio con silanos y siloxano, se necesitan más mejoras. Hasta la fecha, las técnicas de tratamiento son a menudo un compromiso entre capacidad de procesamiento y propiedades finales. Muchos compuestos que contienen silicio no son suficientemente reactivos con dióxido de titanio para proporcionar revestimientos efectivos. Otros compuestos que contienen silicio son volátiles o producen productos secundarios volátiles. En un esfuerzo por mejorar la reactividad, se han usado grupos funcionales tales como grupos alcoxi, pero el alcohol generado como un subproducto puede causar problemas ambientales durante la producción de pigmento. El uso de halosilanos en medio acuoso puede solucionar este problema, pero es un proceso más complicado y con coste añadido. Debido a la significativa investigación realizada en esta área, hay una necesidad de más mejoras.

Resumen de la invención

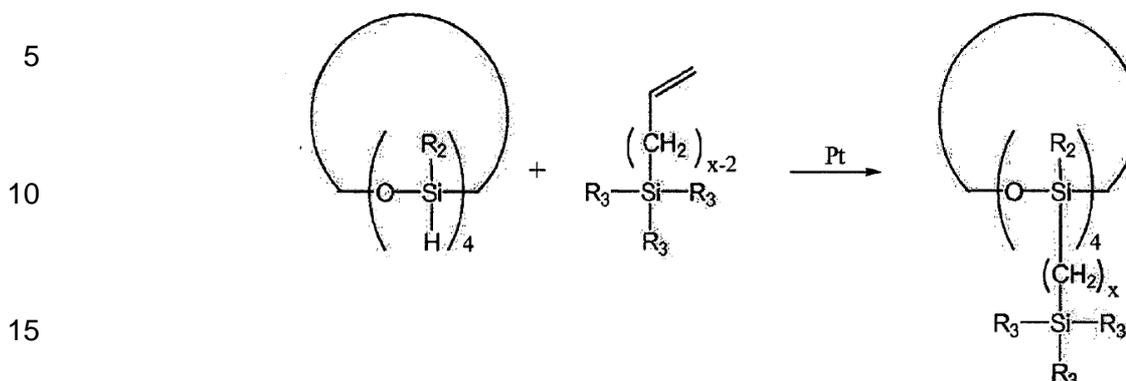
55 La invención es una mezcla de partículas con un polímero orgánico como se define en la reivindicación 1. Las partículas se obtienen tratando dióxido de titanio con un polisiloxano. Uno o más átomos de silicio del polisiloxano se sustituyen por un grupo alquilo que se termina con un grupo sililo que contiene tres sustituyentes seleccionados del grupo consistente en hidroxilo, halo, alcoxi, acetoxi y mezclas de los mismos.

Descripción detallada de la invención

60 La invención es una mezcla de partículas con un polímero orgánico. La partícula se obtiene tratando dióxido de titanio con un polisiloxano. Cualquier forma de dióxido de titanio es adecuada para la partícula. Preferentemente, el dióxido de titanio está en forma de rutilo o anatasa. El dióxido de titanio puede prepararse mediante cualquier proceso conocido, tal como proceso de sulfato o el proceso de cloruro.

65

El monómero cíclico que contiene el silano puede prepararse mediante cualquier método. Un método conveniente es de un hidrosiloxano y un silano como se muestra más abajo:



Este método se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.660.822.

25

El dióxido de titanio se trata con el polisiloxano. El polisiloxano puede añadirse puro, como una emulsión, o como una emulsión. Preferentemente, el polisiloxano se añade puro o como una emulsión acuosa. Los métodos para añadir el polisiloxano pueden ser similares a métodos para añadir otros tratamientos de superficie que se incorporan de manera flexible y fácil en los procesos de producción de dióxido de titanio. De este modo, hay muchos lugares durante la producción de dióxido de titanio en los que puede añadirse polisiloxano y los puntos de adiciones aquí descritos no pretenden ser exhaustivos. El punto óptimo durante el cual se tiene que añadir el polisiloxano dependerá en parte del proceso en el que se incorporará.

30

En el método más simple, el polisiloxano puede añadirse mediante pulverización o vertido en un sistema en el que el dióxido de titanio ya está presente. Para maximizar la uniformidad de la distribución del polisiloxano, preferentemente, se usa un dispositivo de mezcla para mezclar o remover el polisiloxano y el dióxido de titanio. Los dispositivos tales como un mezclador en "V" equipado con una barra intensificadora para aplicación de un líquido a un polvo u otros dispositivos de mezcla adecuados ya conocidos o que serán conocidos por aquellos expertos en la técnica.

35

Un dispositivo de mezcla preferente es un micronizador. El polisiloxano puede medirse en un micronizador o un pulverizador con chorro junto con polvo de dióxido de titanio que se triturará. Pueden usarse técnicas de micronización con aire o vapor a temperaturas desde temperatura ambiente a 250 °C o superiores.

40

En un proceso de producción convencional, el polisiloxano puede, a modo de ejemplo adicional, añadirse al mecanismo de alimentación con secador pulverizador o torta filtrada hecha puré, a una fresadora de alta intensidad o a un mecanismo de alimentación micronizador antes o simultáneamente a la micronización. En otros procesos de dióxido de titanio, puede ser deseable añadir el polisiloxano a una torta filtrada lavada y fluidizada con agitación con el fin de asegurar una mezcla uniforme del polisiloxano entre las partículas de dióxido de titanio. Además, en algunas realizaciones, puede ser deseable añadir el polisiloxano después de cualquier etapa de filtración y lavado, pero antes de cualquier etapa de secado.

45

Si el polisiloxano se añade a un dióxido de titanio seco tal como un producto secador o un mecanismo de alimentación micronizador, debería prestarse especial cuidado para asegurar una mezcla uniforme del polisiloxano con el polvo de dióxido de titanio. Esto puede realizarse, por ejemplo, usando un mezclador en "V" equipado con una barra intensificadora o usando cualquier dispositivo mezclador adecuado. Después de que el polisiloxano se haya combinado con el dióxido de titanio, el dióxido de titanio tratado puede pulverizarse con energía fluida usando vapor o aire para producir un dióxido de titanio acabado y tratado.

50

55

Preferentemente, la proporción de peso de polisiloxano con dióxido de titanio es de 0,0001:1 a 0,5:1 y más preferentemente de 0,001:1 a 0,02:1.

60

Para uso en aplicaciones pigmentarias, preferentemente la partícula de dióxido de titanio tratada con el polisiloxano tiene un diámetro medio de partícula de 0,2 a 0,35 micrones. Para otras ciertas aplicaciones, preferentemente la partícula tiene un diámetro medio de partícula de menos de 0,2 micrones.

65

La partícula de dióxido de titanio tratada con el polisiloxano se mezcla con un polímero orgánico. Preferentemente, el dióxido de titanio tratado se mezcla seco con el polímero orgánico y después se mezcla en el fundido. Esto puede hacerse, por ejemplo, usando un mezclador Banbury o un extrusor de doble husillo. La cantidad de dióxido de titanio tratado usado variará dependiendo de la aplicación final. Una técnica conveniente es preparar

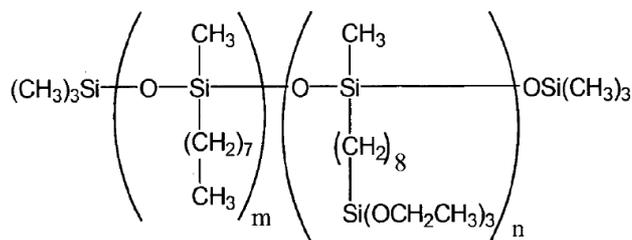
primero un concentrado del dióxido de titanio tratada con el polímero orgánico y después mezclar el concentrado con más polímero orgánico para conseguir la proporción deseada de peso.

El polímero orgánico es polietileno. Dependiendo de la aplicación, la composición de dióxido de titanio tratado y polímero orgánico puede contener otros aditivos, rellenos y pigmentos. Sulfuro de zinc, sulfato de bario, carbonato de calcio y combinaciones de los mismos son pigmentos preferentes para uso en la composición.

Los siguientes ejemplos meramente ilustran la invención. Aquellos expertos en la técnica reconocerán muchas variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones.

EJEMPLO 1

Dióxido de titanio modificado con siloxano 1



Siloxano 1

Se añade aluminato de sodio (30,8 mL de una solución acuosa $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ 343 g) a un lodo acuoso de 5.000 gramos de dióxido de titanio rutilo con proceso de cloruro en partícula fina (350 g TiO_2/L) con mezcla a 70 °C. El pH del lodo acuoso se ajusta a 7,0 usando una solución de ácido hidroclicórico concentrado (acuoso), y el lodo acuoso se deja madurar durante 30 minutos con agitación. El lodo acuoso madurado se filtra y lava dos veces con 5000 mL alícuotas de agua desionizada a 80 °C, y después se seca durante la noche a 110 °C en un horno. La torta filtrada seca (0,2% Al_2O_3 en TiO_2) se fuerza a través de una malla filtradora-8 en preparación para el tratamiento con las partículas orgánicas.

Una parte de TiO_2 cubierta con alúmina seca de malla filtradora-8 (1000 g) se extiende en un grosor de 1 cm sobre la película de polietileno y se añade Siloxano 1 (12,2 g; peso molecular = 5.400 g/mol; proporción molar de m/n=19:1) en forma de gotas en un movimiento circular para dar un nivel de carga de 1,2%. El pigmento se mezcla con una espátula grande y se transfiere a una botella de boca ancha de Nalgene de un galón. La botella que contiene el pigmento se estira durante 10 minutos en una trituradora con rodillos. El pigmento estirado se microniza con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado (125 g) se mezcla en seco con polietileno de baja densidad (125 g de PEBD 722 disponible en Dow Chemical Company) y se añade a una cámara precalentada a 75 °C de un mezclador Rheomix Haake 3000 con rotores que funcionan a 50 rpm. Un minuto después de la adición de la mezcla, la temperatura de la cámara se eleva a 105 °C. Se deja que el calor friccional generado por el proceso de mezcla el índice de incorporación del TiO_2 al PEBD hasta que se consigue una mezcla en estado estable. El concentrado se retira de la cámara de mezcla y se coloca en una picadora Cumberland para obtener 50% de muestras de concentrado granuladas finamente. Los concentrados granulados se condicionan durante 48 horas a 23 °C y 50% de humedad relativa. El concentrado se deja luego caer en PEBD para conseguir un 20% de carga de TiO_2 en la película final.

Las evaluaciones de unión se realizan en un extrusor de 25 mm equipado con una matriz con película moldeada. Se usa un perfil de temperatura de matriz a 330 °C, un anillo de retención a 270 °C, zona 3 a 215 °C, zona 2 a 175 °C y zona 1 a 150 °C. La velocidad de tornillo se fija en aproximadamente 90 rpm. Un rodillo frío de cromo pulido de 25,4 cm, fijado junto con el extrusor, se usa para mantener un grosor de película de 75 micrones, y para enfriar y transportar las películas. La distancia del rodillo frío de los bordes de la matriz es aproximadamente 22 mm y la temperatura es aproximadamente 27 °C.

Después de que la mezcla de TiO_2/PEBD se haya colocado en la tolva, se deja que el material purgue hasta que se note por primera vez la aparición de un tinte blanco en la película. Para asegurar la estabilización de la concentración de TiO_2 en la película, se deja un intervalo de tiempo de dos minutos antes de grabar las observaciones de unión y obtener una muestra de película. La actuación de la unión se determina contando el tamaño y número relativo de agujeros generados en una muestra de película dispuesta sobre una superficie oscura. Se usa un sistema de clasificación 1,0-3,0. Se da una clasificación de 1 a las películas sin unión, se da 2 a las películas que muestran la aparición de unión y se da 3 a las películas con unión extrema. Los incrementos de 0,1 se usan para dar una indicación de la actuación relativa entre las muestras. La película tuvo una clasificación de 1,0 lo que indica baja volatilidad y excelente estabilidad a la temperatura.

Al usar un aparato de extrusión de laboratorio de pequeña escala, se obtiene una medida de dispersión de sólido inorgánico particulado en polímeros orgánicos midiendo la cantidad relativa de sólido inorgánico particulado atrapado en las mallas de los paquetes de malla del extrusor. Se hacen pruebas usando concentrados 75% TiO₂ en polietileno de baja densidad preparados usando un mezclador Rheomix Haake 3000. El mezclador se controla y monitoriza con un reómetro de torque Rheocord Haake 9000.

Se hace un 75% de concentrado mezclando en seco el pigmento acabado (337,7 g) y PEBD (112,6 gramos NA209 disponible en Equistar Chemicals) y añadiendo la mezcla a una cámara de mezcla a 75 °C con rotores funcionando a 50 rpm. La temperatura del mezclador se programa para aumentar a 120 °C un minutos después de que la mezcla seca se haya introducido en la cámara de mezcla. Después de que se haya conseguido una mezcla en estado estable, el compuesto se mezcla durante 3 minutos más. El compuesto se retira de la cámara y se granula usando una picadora Cumberland.

Las pruebas de dispersión se realizan usando un extrusor con un único husillo Killion, modelo KL-100 equipado con un husillo 10:1 longitud con diámetro. El extrusor de precalienta a 165, 175, 200, 195 °C de la zona 1 a la matriz, respectivamente, y funciona a 70 rpm. Una purga 1000 g de PEBD se activa a través del sistema, y se instala un nuevo paquete de malla. El paquete de malla consistió en mallas filtradoras 40/500/200/100 de la matriz hacia el cuello del extrusor. Después de la estabilización de temperatura, el 75% de concentrado granulado (133,3 g) se introduce en el extrusor. Esto es seguido de 1500 g de purga de PEBD cuando la tolva del mecanismo de alimentación se vacía. Después de que la purga de PEBD se haya extruido, las mallas se retiran, se separan y someten a pruebas usando una técnica de recuento relativo de las mediciones de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. el número de recuentos de TiO₂ por segundo se obtiene para las mallas filtradoras 100, 200 y 500 en el paquete y se totaliza para obtener el resultado de dispersión. Se desean recuentos de TiO₂ bajos. Un resultado de conteo inferior a 5000 se considera que representa una dispersión excelente. El concentrado tuvo 670 recuentos por segundo indicando una dispersión excelente.

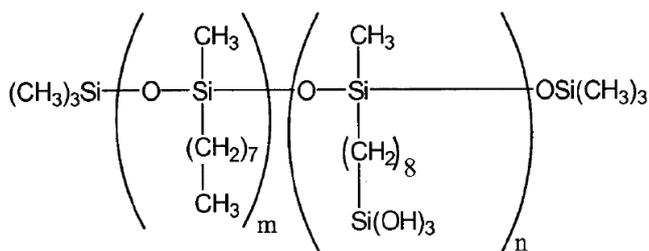
EJEMPLOS 2-4

Dióxido de titanio modificado con siloxano 1

De manera similar al Ejemplo 1, se preparan y evalúan mezclas de dióxido de titanio modificado con siloxano 1 con diferentes proporciones de m y n, con diferentes pesos moleculares del siloxano, y con diferentes niveles de carga de siloxano. Las condiciones y resultados se muestran en la Tabla 1. Todos muestran una excelente dispersión, volatilidad baja y excelente estabilidad a la temperatura.

EJEMPLOS 5-7

Dióxido de titanio modificado con siloxano 2



De una manera similar al Ejemplo 1, se preparan y evalúan mezclas de dióxido de titanio modificado con siloxano 2 que se añade al dióxido de titanio como una emulsión acuosa (50% sólidos). Las condiciones y resultados se muestran en la Tabla 1. Todos muestran una excelente dispersión, volatilidad baja y excelente estabilidad a la temperatura.

EJEMPLOS 8-13

Dióxido de titanio con proceso de sulfato modificado con siloxano

De manera similar al Ejemplo 1, se preparan y evalúan mezclas de dióxido de titanio modificado con siloxano. Las mezclas se preparan usando dióxido de titanio rutilo con proceso de sulfato con 0,4% Al₂O₃ en TiO₂. Las condiciones y resultados se muestran en la Tabla 1. Todos muestran una excelente dispersión, volatilidad baja y excelente estabilidad a la temperatura demostrando que el beneficio de los siloxanos es general y útil para la modificación de dióxido de titanio preparado mediante el proceso de sulfato.

EJEMPLO COMPARATIVO 14

Dióxido de titanio modificado con trietanolamina

De manera similar al Ejemplo 1, se prepara y evalúa una mezcla de dióxido de titanio rutilo con proceso de cloruro modificado con trietanolamina, un modificador conocido, más que siloxanos. Las condiciones y resultados se muestran en la Tabla 1. La dispersión es mucho peor que la encontrada con los modificadores de siloxano.

TABLA 1

Condiciones de Reacción Zona A							
Ejemplo	Modificador	Carga	Peso mol.	m/n	Dispersión	Unión	
1	Siloxano <u>1</u>	1,2	5.400	19	670	1,0	
2	Siloxano <u>1</u>	0,9	5.600	9	490	1,0	
3	Siloxano <u>1</u>	0,9	5.800	4	430	1,0	
4	Siloxano <u>1</u>	0,9	26.000	19	2.660	-	
5	Siloxano <u>2</u>	0,75	-	30	650	1,3	
6	Siloxano <u>2</u>	0,9	-	30	460	1,3	
7	Siloxano <u>2</u>	0,9	-	9	480	1,4	
8	Siloxano <u>1</u>	0,9	5.400	19	690	1,1	
9	Siloxano <u>1</u>	1,2	5.600	9	1.360	1,1	
10	Siloxano <u>1</u>	0,9	5.800	4	1.230	-	
11	Siloxano <u>2</u>	1,1	-	30	900	1,2	
12	Siloxano <u>2</u>	1,5	-	30	420	1,4	
13	Siloxano <u>2</u>	1,1	-	9	490	1,2	
C14	Trietanolamina	0,6	-	-	13.700	1,4	

Los ejemplos precedentes pretenden ser solamente ilustraciones. Las siguientes reivindicaciones definen la invención.

35

40

45

50

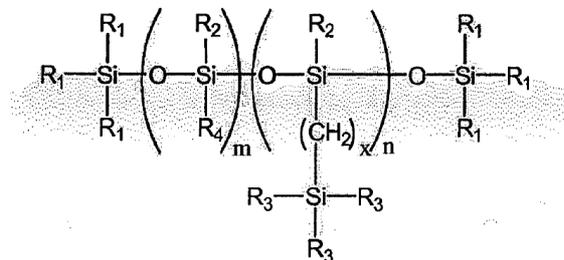
55

60

65

Reivindicaciones

1. Una composición que comprende una partícula que comprende dióxido de titanio tratado con un polisiloxano que tiene la fórmula general:



donde cada uno de R₁ y R₂ se selecciona independientemente del grupo consistente en C₁ a C₁₄ hidrocarbilo; cada R₃ se selecciona del grupo consistente en hidroxi, halo, alcoxi y acetoxi; R₄ se selecciona del grupo consistente en C₁ a C₂₂ hidrocarbilo; x es un número entero de 1 a 22; m es un número entero de 0 a 500; y n es un número entero de 1 a 500, y polietileno.

2. La composición de la reivindicación 1 donde R₃ es alcoxi.
3. La composición de la reivindicación 1 donde R₃ es hidroxi.
4. La composición de cualquier reivindicación precedente donde R₄ es C₆ a C₁₀ hidrocarbilo.
5. La composición de cualquier reivindicación precedente donde la suma de m + n es superior a 12.
6. La composición de cualquier reivindicación precedente donde m es mayor que n.
7. La composición de cualquier reivindicación precedente donde la proporción de peso de polisiloxano con dióxido de titanio es de 0,0001:1 a 0,5:1.
8. La composición de cualquier reivindicación precedente donde la proporción de peso de polisiloxano con dióxido de titanio es de 0,001:1 a 0,2:1.
9. La composición de cualquier reivindicación precedente que tiene un diámetro medio de partícula de dióxido de titanio tratado de 0,2 a 0,35 micrones.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que tiene un diámetro medio de partícula de dióxido de titanio inferior a 0,2 micrones.
11. La composición de cualquier reivindicación precedente donde el dióxido de titanio se trata al menos con un material de revestimiento antes de o después del tratamiento con el polisiloxano.
12. La composición de la reivindicación 11 donde el material de revestimiento se selecciona del grupo consistente en óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de zirconio, fosfatos inorgánicos, dióxido de titanio soluble en ácido, alcanolaminas y polialcoholes.
13. La composición de cualquier reivindicación precedente que además comprende sulfuro de zinc, sulfato de bario, carbonato de calcio y combinaciones de los mismos.
14. La composición de cualquier reivindicación precedente que tiene de 50% peso a 75% peso de las partículas de dióxido de titanio tratado.
15. Un proceso para preparar la composición de cualquier reivindicación precedente donde el polisiloxano se añade al dióxido de titanio en un dispositivo de mezcla.
16. El proceso de la reivindicación 15 donde el polisiloxano se añade como una emulsión acuosa.