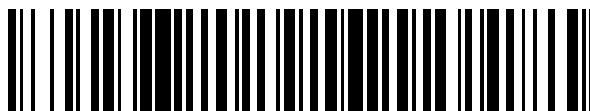


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 146**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/02** (2006.01)

**C01F 11/46** (2006.01)

**C08K 3/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2009 E 09757459 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2285911**

54 Título: **Proceso de producción de un sulfato de bario estable al almacenado y con buena dispersabilidad**

30 Prioridad:

**02.06.2008 DE 102008026268**

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

**04.11.2015**

73 Titular/es:

**SACHTLEBEN CHEMIE GMBH (100.0%)  
Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4  
47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**GROTHER, SONJA;  
HOCKEN, JÖRG;  
GOSCH, ELKE;  
ROHE, BERND;  
EBBINGHAUS, PETER y  
KOHNER, JENS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 550 146 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

Proceso de producción de un sulfato de bario estable al almacenado y con buena dispersabilidad

5 Ámbito técnico

La invención se refiere a un proceso para la producción de un sulfato de bario estable al almacenado que tiene una buena dispersabilidad y al uso del mismo.

10 Antecedentes técnicos

El sulfato de bario se emplean en gran medida por ejemplo en la industria de los colorantes (tintes), pinturas y barnices, la industria de los plásticos, fibras, papel y caucho. Se distingue porque como carga de relleno totalmente inerte no interviene en ninguna reacción con otros productos químicos empleados en estos sectores de la industria.

15 En comparación con otros sólidos, por ejemplo el carbonato cálcico, el sulfato de bario se distingue por su gran resistencia química. Es ventajosa en particular su baja dureza Mohs si se compara con el dióxido de silicio o con el dióxido de aluminio.

20 En términos generales, el sulfato de bario se produce por reacción de una sal de bario, por ejemplo el sulfuro, el cloruro o el nitrato, con ácido sulfúrico o una sal del mismo, por ejemplo con sulfato sódico, en solución acuosa. De este reacción se obtiene en general el sulfato de bario, que normalmente tiene un tamaño de partícula primaria de 0,01 a 20 µm. El sulfato de bario producido de esta manera se separa por filtración, se lava con agua, se seca y se desaglomera para las diversas finalidades de uso.

25 Opcionalmente a las partículas de sulfato de bario se le añaden aditivos antes o después del secado. La operación de desaglomeración se realiza normalmente por trituración seca por ejemplo empleando molinos finos de impacto. Si la desaglomeración de las partículas de sulfato de bario se lleva a cabo con arreglo al estado de la técnica, dichas partículas de sulfato de bario podrán dispersarse bien en sistemas orgánicos y acuosos. Sin embargo, un inconveniente de las partículas de sulfato de bario producidas por el estado de la técnica consiste en el empeoramiento de la dispersabilidad en sistemas orgánicos y acuosos debido al almacenado.

35 En el documento DE-A1 33 47 191 se describe un proceso para la producción de un sulfato de bario con tratamiento superficial. Este proceso incluye el uso de una suspensión acuosa de BaSO<sub>4</sub> que contiene un exceso de iones Ba. Se añade del 0,1 al 30 % en peso de una solución acuosa de silicato alcalino a dicha suspensión de modo que inicialmente precipita el sulfato de bario. Después se añade un ácido inorgánico y se ajusta el pH a un valor inferior o igual a 7 para la descomposición del sulfato de bario, formándose un dióxido de silicio que lleva agua. Los pasos de proceso descrito se lleva a cabo con preferencia a una temperatura de por lo menos 40°C. No obstante, el sulfato de bario tratado de este modo todavía no tiene propiedades satisfactorias de dispersión, en particular si dicho sulfato de bario se ha almacenado durante un período prolongado de tiempo.

40 En el documento DE-A1 44 31 735 se describe un proceso para la producción de una carga de relleno para polímeros tratada con medios inorgánicos obtenida a partir de BaSO<sub>4</sub>, para ello se añade en primer lugar el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o un compuesto fosfato soluble en agua a una suspensión acuosa de BaSO<sub>4</sub>. A continuación el proceso incluye la adición sucesiva a la suspensión de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> en un pH inferior a 7,5 y un compuesto acuoso de aluminio en un pH superior a 4,5. Los pasos de proceso descritos se llevan a cabo a una temperatura de 65 a 75°C.

50 En los documentos EP 0 587 105 A y EP 0 586 003 A se describe un sulfato de bario de superficie tratada, en el que se deposita sobre la superficie de las partículas de sulfato de bario un compuesto metal-oxígeno, el dióxido de estaño.

En DE 10 2007 040641 A1 se describen partículas de sulfato de bario, cuya superficie se ha tratado con compuestos metálicos, p. ej. con una mezcla de sodio, aluminio y silicio. En dicho documento no se describe un tratamiento con un exceso de iones sulfato.

55 Resumiendo, los sulfatos de bario conocidos en el estado de la técnica presentan un notable empeoramiento de la dispersabilidad después del almacenaje.

Es, pues, objeto de la invención proporcionar un sulfato de bario, que incluso después de un almacenado prolongad, tenga una dispersabilidad mejorada en sistemas orgánicos y acuosos.

60 Descripción de la invención

Ahora los inventores han encontrado de modo sorprendente que tal sulfato de bario puede obtenerse mediante el proceso que tiene las características que se definen en la reivindicación principal.

65 La presente invención se refiere, pues, a un proceso para la producción de un sulfato de bario, en el que:

a) se pone una suspensión acuosa de sulfato de bario en presencia de un exceso de iones sulfato hasta un pH de 9 a 12;

b) se mezcla la solución resultante de sulfato de bario a un pH de 9 a 12 con por lo menos una solución acuosa de un compuesto metálico soluble en agua o una mezcla de los mismos;

c) se ajusta la suspensión resultante a un pH de 3 a 9 por adición de por lo menos un ácido o una mezcla ácida para precipitar un compuesto de metal y oxígeno del compuesto metálico soluble en agua sobre la superficie de las partículas de sulfato de bario; y

d) se separan por filtración las partículas resultantes de sulfato de bario; el metal que forma el compuesto metálico soluble del paso b) se elige entre sodio, potasio, aluminio, silicio o las mezclas de los mismos.

#### Descripción detallada de la invención

En primer lugar se trata un compuesto de bario soluble en agua en solución acuosa con un exceso estequiométrico de iones sulfato y se precipita en forma de partículas de sulfato de bario. Se filtra el sulfato de bario precipitado, se lava y se suspende de nuevo a un pH de 9 a 12 en una solución acuosa. En otra forma de ejecución del proceso de la invención se puede suspender de nuevo el sulfato de bario en forma de polvo, añadirse un exceso de iones sulfato y después se puede ajustar el pH de la suspensión de sulfato de bario suspendida de nuevo a un valor de 9 a 12.

La suspensión acuosa inicial del sulfato de bario en forma de partículas, que contiene un exceso de iones sulfato, puede producirse con preferencia por reacción de sulfuro de bario con ácido sulfúrico o con sales del mismo solubles en agua, por ejemplo con sulfato sódico en solución acuosa en presencia de una cantidad en exceso de iones sulfato. Esta reacción en solución acuosa puede llevarse también a cabo en presencia de cantidades deficientes de sulfuro de bario con respecto al ácido sulfúrico o a la sal del mismo.

Las cantidades de sulfuro de bario pueden sustituirse por otras sales de bario solubles en agua, por ejemplo cloruro o nitrato de bario. Los iones sulfato de la solución reaccionante están presentes por lo general en un exceso del 0,01 al 20 % en peso con respecto a la cantidad estequiométrica y con preferencia en un exceso del 0,01 al 1,0 % en peso.

La reacción en solución acuosa se lleva a cabo normalmente a una temperatura no inferior a 20°C y con preferencia entre 40°C y 90°C. Teniendo en cuenta el aspecto económico del proceso, la suspensión acuosa inicial se produce con preferencia de manera que contenga sulfato de bario en cantidades de 50 a 500 g/l, aunque este punto no es crítico.

Se suspende de nuevo el sulfato de bario precipitado, con preferencia después de por lo menos una operación de lavado con agua, en una suspensión acuosa, para obtener un contenido de sólidos del 5 al 60 % en peso. Por motivos relativos a la economía del proceso, el contenido de sólidos se situará con preferencia entre el 20 y el 40 % en peso.

Tal como se ha mencionado antes, si fuera necesario, la suspensión inicial puede producirse suspendiendo el sulfato de bario pulverizado en agua y a continuación añadiéndole un compuesto sulfato soluble en agua.

El pH de la suspensión se ajusta a un valor comprendido entre 9 y 12, por ejemplo empleando NaOH o KOH.

Según la invención por lo menos una solución acuosa de un compuesto metálico soluble en el intervalo de pH de 9 a 12, por ejemplo un silicato alcalino, con preferencia un silicato sódico, un silicato potásico o el aluminato sódico, o mezclas de tales compuestos metálicos o una pluralidad de soluciones de diferentes compuestos metálicos, se añade de modo simultáneo o sucesivo a la suspensión acuosa inicial de sulfato de bario, con agitación vigorosa, con el fin de en el siguiente paso del proceso, después de un cambio de pH al intervalo de 3 a 9 precipitar o depositar un compuesto de metal y oxígeno que sea insoluble en dicho intervalo de pH, por ejemplo un hidróxido metálico, un hidrato metálico, un oxihidróxido metálico y/o un oxihidrato metálico, por ejemplo un silicato o un aluminato alcalino o alcalinotérreo, un dióxido de silicio, un silicato de aluminio o un óxido de aluminio, incluso en forma hidratada, sobre la superficie del sulfato de bario o de las partículas de sulfato de bario en suspensión.

Según la invención se emplea al respecto el término compuesto metálico para indicar un compuesto de un semimetal o de un metal, soluble en agua, elegido entre el grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, los metales de transición y los metales del grupo principal, que se disuelve por completo en la fase acuosa de la suspensión de sulfato de bario en un pH comprendido entre 9 y 12, es inerte en relación al mismo y es insoluble en un intervalo de pH comprendido entre 3 y 9, por lo cual se deposita sobre las partículas de sulfato de bario. Los metales que forman compuestos solubles en agua se eligen entre el sodio, potasio, aluminio, silicio y las mezclas de los mismos.

Más precisamente, la suspensión de sulfato de bario se mezcla por lo menos con una solución acuosa de un compuesto metálico o de mezclas de los mismos, en una cantidad de hasta el 20 % en peso de óxido metálico

5 formado, con preferencia un 0,5 % en peso de óxido metálico formado, porcentaje referido al sulfato de bario empleado. El pH y las cantidades de compuesto metálico se eligen, pues, según la invención de tal manera que en este paso del proceso el compuesto metálico esté presente en un estado completamente disuelto en agua. Se agita la suspensión intensivamente, con preferencia por lo menos durante 5 minutos, de modo que los agentes se distribuyan de manera homogénea en la suspensión. La operación de adición se realizará con preferencia a una temperatura por lo menos de 20°C, con preferencia entre 50°C y 90°C, con preferencia especial entre 60°C y 90°C. Según la invención, cuando se indican los valores límite, dichos valores se consideran incluidos.

10 Según la invención después se mezcla la suspensión con un ácido o con una pluralidad de ácidos con el fin de precipitar el compuesto metálico disuelto sobre la superficie del sulfato de bario, formando una capa de óxido metálico, de hidróxido metálico, de hidrato metálico, de oxihidróxido metálico y/o de oxihidrato metálico, tal como se ha indicado antes. Los ácidos que se emplean con preferencia son el ácido sulfúrico, una solución acuosa de sulfato de aluminio o el ácido fosfórico, con menor preferencia el ácido clorhídrico y el ácido nítrico.

15 Dado que la precipitación del compuesto metálico tiene lugar a un pH bajo, la suspensión se ajusta normalmente a un pH comprendido entre 3 y 9, con preferencia entre 4 y 7, con preferencia especial a un pH de 5. La operación de precipitación puede realizarse a una temperatura en torno a 20°C o superior y con preferencia a una temperatura de 50°C a 90°C.

20 Un método preferido según la invención es aquel, en el que en el paso c) se precipita un compuesto entre los compuestos de metal alcalino y oxígeno, de metal alcalinotérreo y oxígeno y de aluminio-silicio y oxígeno, los hidratos de los mismos y las mezclas de los mismo, en el que la proporción ponderal de Si/Al calculada como  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se sitúa entre 0,1/1 y 10/1, con preferencia entre 1/1 y 5/1 y con preferencia especial entre 2/1 y 3/1. Con respecto a ello se precipita con preferencia especial un silicato de aluminio, en el que la proporción ponderal de Si/Al calculada como  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se sitúa entre 0,1/1 y 10/1, con preferencia entre 1/1 y 5/1 y con preferencia especial entre 2/1 y 3/1.

30 Después de la precipitación del compuesto de metal y oxígeno sobre la superficie del sulfato de bario, un desarrollo ulterior del proceso prevé que la suspensión de sulfato de bario se somete a un tratamiento de maduración, con preferencia a temperatura elevada, durante un período de hasta doscientos cuarenta minutos, con preferencia especial durante un período comprendido entre 60 y 120 minutos, con preferencia a una temperatura de 50°C a 90°C.

35 El tratamiento de maduración es un paso de tratamiento posterior para completar la reacción y depositar el compuesto metálico sobre la superficie del sulfato de bario y normalmente se da por concluido después del tiempo especificado.

40 Después del tratamiento de maduración puede separarse por filtración el sulfato de bario de superficie modificada obtenido de este modo, secarse y triturarse. A título ilustrativo, para secar las partículas de superficie modificada puede realizarse un secado por atomización, un secado en estantería, un secado por liofilización y/o un secado por molienda.

45 Las partículas de sulfato de bario de superficie modificada que pueden obtenerse de esta manera aplicando el proceso de la invención tienen en general un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 20  $\mu\text{m}$ , con preferencia entre 0,1 y 10  $\mu\text{m}$ , con preferencia especial entre 0,1 y 6,0  $\mu\text{m}$  y con preferencia muy especial entre 0,3 y 1,5  $\mu\text{m}$ .

50 Opcionalmente puede realizarse otro tratamiento superficial antes o después del secado. En tal caso pueden aplicarse aditivos a la superficie de las partículas de sulfato de bario, por ejemplo agentes humectantes, dispersantes y/o defloculantes.

55 A tal fin pueden emplearse como aditivos una o más de las sustancias siguientes: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, sales metálicas o amónicas de ácidos orgánicos (por ejemplo sales del ácido poli(met)acrílico), sales alcalinas de copolímeros acrilato o metacrilato, polifosfatos (polifosfatos inorgánicos u orgánicos, tetrapolifosfato potásico), poli(met)acrilatos, poliéteres, poliéteres modificados con restos aniónicos, éteres de alcoholes grasos y poliglicol, poliuretanos modificados, ésteres alifáticos con restos aniónicos activos, ácidos carboxílicos, jabones, jabones metálicos, alcoholes (por ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano), pentaeritrita, neopentilglicol, poliglicol (por ejemplo polietilenglicol), éteres de polietilenglicol, ésteres orgánicos, silanos, circonatos, titanatos, siloxanos, aceites de silicona, sulfonas orgánicas de la fórmula  $\text{RSO}_2\text{R}$ , cetonas orgánicas (R-(C=O)-R), nitrilos orgánicos (RCN), sulfóxidos orgánicos (R-SO<sub>2</sub>), amidas orgánicas, aminas orgánicas (por ejemplo trietanolamina), ésteres de ácidos grasos o amidas de ácidos grasos, en los que R significa un resto orgánico, por ejemplo un resto alquilo.

65 Para la producción de partículas de  $\text{BaSO}_4$  de superficie modificada silanizada se modifica de modo adicional por lo menos con un silano la suspensión acuosa que contiene las partículas  $\text{BaSO}_4$  de superficie modificada por medios inorgánicos. Los silanos empleados son con preferencia los alcóxialquil-silanos, los alcóxialquil-silanos se eligen con preferencia especial entre el octiltriatoxi-silano,  $\gamma$ -metacrilpropiltrimetoxi-silano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxi-silano,  $\gamma$ -

aminopropiltriethoxi-silano,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxi-silano, silano con grupos funcionales triamino,  $\gamma$ -isocianatopropiltriethoxi-silano, viniltrimetoxi-silano y/o silanos hidrolizados, por ejemplo el  $\gamma$ -aminopropilsilsesquioxano. A tal fin, antes o después de la operación de lavado, se mezcla una suspensión que contiene las partículas  $\text{BaSO}_4$  de superficie modificada inorgánicamente con el óxido metálico con agitación vigorosa o con dispersión con un alcoxialquil-silano. Según la invención, después sigue un tiempo de maduración, con preferencia de 10 a 60 minutos, con preferencia a una temperatura como máximo de 40°C. El proceso posterior ya se ha descrito en párrafos anteriores. Como alternativa, el alcoxialquil-silano puede aplicarse también a las partículas modificadas inorgánicamente después del secado por mezclado con las mismas.

En una forma de ejecución de la invención, por lo menos un paso del proceso se lleva a cabo en un procedimiento continuo de operación, es decir, el producto formado en el paso de proceso definido se transfiere en continuo al siguiente paso de proceso.

#### Método de aplicación industrial de la invención

La invención se refiere también al sulfato de bario de superficie tratada, que puede producirse con el proceso de la invención y al uso del sulfato de bario como aditivo para composiciones de polímeros orgánicos, recubrimientos, colorantes, pinturas y barnices, imprimaciones, colorantes en dispersión, sistemas de barnices de recubrimiento, pinturas y barnices para automóvil, tintas de imprenta, incluidas las de la industria electrónica (tintas PCB), barnices en polvo, adhesivos, papel y materiales plásticos, por ejemplo los materiales termoendurecibles o los termoplásticos, por ejemplo en forma de piezas moldeadas por inyección, películas (láminas), fibras y productos moldeados por soplado.

Más precisamente, las partículas de  $\text{BaSO}_4$  opcionalmente silanizadas de la invención pueden emplearse en recubrimientos para mejorar las propiedades mecánicas, la resistencia a los productos químicos, el brillo, la resistencia a la corrosión, las propiedades barrera, el poder cubriente y/o la adhesión.

Cuando se emplea un sulfato de bario de la invención para la producción de tintas PCB, se ha constatado que se pueden producir capas de barniz que tienen las propiedades ópticas deseadas, que son mejores que las obtenidas con los aditivos empleados hasta el presente (más brillo, menos turbidez), logrando al mismo tiempo las propiedades requeridas en lo relativo por ejemplo al control reológico, resistencia química y soldabilidad.

Las partículas producidas según la invención pueden emplearse en materiales termoendurecibles, elastómeros y materiales termoplásticos para mejorar las propiedades mecánicas y las propiedades térmicas.

El sulfato de bario de superficie tratada que puede obtenerse por el proceso de la invención puede emplearse particularmente bien para mejorar las propiedades que contrarrestan la adherencia (antiblocking) de las películas de polímeros entre sí. En tal caso, el polímero se elige con preferencia entre el grupo de los polímeros termoplásticos. Este grupo incluye en particular las poliimidias, poliamidas, poliésteres, PVC o poliolefinas de monómeros olefínicos de 2 a 8 átomos de C. El aditivo es especialmente indicado para láminas de polímero de poliéster, siendo especialmente preferido el PET. Una mejora notable de los valores COF de las películas puede demostrarse en base a los valores medidos cuando se emplea el sulfato de bario de superficie tratada según la invención. Para el uso como aditivos antiadherentes (antiblocking) en las películas, el tamaño de partícula del sulfato de bario de superficie tratada según la invención se situará en el intervalo de  $d = 0,01 - 20 \mu\text{m}$ , con preferencia especial de  $d = 0,5 - 10 \mu\text{m}$ . La concentración de uso del sulfato de bario de superficie tratada en las películas será según la invención del 0,01 al 5,0 % en peso.

Aparte de la mejora de las propiedades antiadherentes (anti-blocking), los inventores han realizado investigaciones para mejorar las propiedades ópticas de los polímeros y han constatado que los aditivos producidos según la invención confieren un menor grado de turbidez, una mayor transparencia y también un mejor brillo a los polímeros, en particular en forma de películas (láminas). Por lo tanto es posible producir películas de alto brillo y al mismo tiempo de turbidez reducida.

Por consiguiente, cuando se emplea el aditivo de la invención para un polímero como el mencionado previamente, es posible también producir las fibras conocidas como de "filamento muy brillante" (super bright yarn), que permiten producir tejidos de alto brillo. Para este fin es indicado con preferencia un aditivo de la invención que tenga un tamaño de partícula de  $d = 0,2 - 0,9 \mu\text{m}$ . La concentración de uso del sulfato de bario de superficie modificada en las fibras se situará según la invención entre el 0,01 y el 2,0 % en peso.

Es ventajoso en particular que los concentrados (masterbatches) y los compuestos de materiales termoplásticos puedan producirse mediante el sulfato de bario tratado con arreglo a la invención, en el que las partículas del aditivo se dispersan de modo excelente, de manera que a partir de ellas puedan obtenerse productos de alta calidad, sin complicaciones ni costos adicionales. La introducción del aditivo en el proceso de producción del polímero pueden realizarse también por un método de suspensión, aparte del concentrado (masterbatch) de extrusión.

65

En base a las investigaciones realizadas, los inventores son capaces de demostrar que el uso del sulfato de bario de superficie tratada según la invención proporciona por lo menos la misma eficacia antiadherente (anti-block performance, COF) que la que logra empleando sílice, mejorando al mismo tiempo las propiedades ópticas de la película (brillo, turbidez, transparencia) y las propiedades de procesado.

5

La invención se describe también con referencia a los siguientes ejemplos de producción.

#### Ejemplos de producción

10 Los siguientes materiales de partida se emplean en todos los ejemplos de producción.

- BaSO<sub>4</sub> de la torta de filtro con un contenido de sólidos del 70%, un exceso de sulfato del 0,1% con respecto al sulfato de bario y un diámetro de partícula de  $d = 1 \mu\text{m}$
- agua desmineralizada de una conductividad aprox. de 3  $\mu\text{S/cm}$
- 15 • ácido sulfúrico del 5%
- solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> con 384 g de SiO<sub>2</sub>/l
- solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> con 75 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l
- solución de NaAlO<sub>2</sub> con 262 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l

#### 20 Ejemplo comparativo 1

En un matraz de 5 l se pesan 1683 g de pasta de BaSO<sub>4</sub> (~ 1200 g de BaSO<sub>4</sub>) y se les añade la cantidad correspondiente de H<sub>2</sub>O desmineralizada para ajustar el contenido de sólidos al 30%. El pH de la suspensión es de 11,2. Se dispersa la mezcla y se calienta la suspensión resultante con agitación a 80°C. Se ajusta el pH de la suspensión a 5 añadiendo lentamente ácido sulfúrico del 5% durante un período de 30 minutos. En esta operación se agita suspensión con un agitador de turbina. Después se sigue agitando la suspensión durante una hora más a una temperatura de 65°C (tiempo de maduración). A continuación se filtra suspensión empleando un filtro de succión. Se seca la torta del filtro a 200°C en una estufa de secado durante dos horas y media. Se muelen los sólidos, se mezclan con un 0,3% de trietanolamina y se someten a trituración con chorro de aire.

30

#### Ejemplo comparativo 2

La producción del ejemplo comparativo 2 se lleva a cabo en un matraz de 5 l. Se emplean 1323 g de pasta para preparar una suspensión en H<sub>2</sub>O desmineralizada, obteniéndose 3300 g. Se calienta la suspensión a 70°C y se ajusta su pH a 7 con ácido clorhídrico. Se ajusta el exceso de bario aprox. a 5 g de Ba<sup>2+</sup>/l con 350 ml de una solución de BaS (~ 50 - 55 g BaS/l). Se añade de nuevo ácido clorhídrico para ajustar el pH a 7 y se añade una solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (0,2% de SiO<sub>2</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>). Se emplea ácido clorhídrico para ajustar el pH a 4 y se efectúa la maduración durante 30 minutos. Se emplea lejía de sosa para ajustar el pH a 6,0 y se añade una solución de NaAlO<sub>2</sub> (0,1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>), manteniendo el valor del pH. A continuación, el proceso incluye el ajuste del pH a 7,0 y la maduración durante 30 minutos. Se filtra la suspensión con succión y se lava con unos 1,5 l de agua desmineralizada/kg de BaSO<sub>4</sub>. Se seca la torta del filtro a 200°C y se somete a trituración con chorro de aire.

40

#### Ejemplo comparativo 3

La producción del ejemplo comparativo 3 se lleva a cabo en un matraz de 5 l. Se emplean 1323 g de pasta para preparar una suspensión en H<sub>2</sub>O desmineralizada, obteniéndose 3300 g. Se calienta la suspensión a 70°C y se ajusta su pH a 7 con ácido clorhídrico. Se ajusta el exceso de bario aprox. a 5 g de Ba<sup>2+</sup>/l con 350 ml de una solución de BaS (~ 50 - 55 g BaS/l). Se añade de nuevo ácido clorhídrico para ajustar el pH a 7, después se añade una solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (0,1% de SiO<sub>2</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>). Se emplea ácido clorhídrico para ajustar el pH a 4 y se efectúa la maduración durante 30 minutos. Se emplea lejía de sosa para ajustar el pH a 6,0 y se añade una solución de NaAlO<sub>2</sub> (0,2% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>), manteniendo el valor del pH. A continuación, el proceso incluye el ajuste del pH a 7,0 y la maduración durante 30 minutos. Se filtra la suspensión con succión y se lava con unos 1,5 l de agua desmineralizada/kg de BaSO<sub>4</sub>. Se seca la torta del filtro a 200°C y se somete a trituración con chorro de aire.

55

#### Ejemplo comparativo 4

La producción del ejemplo comparativo 4 se lleva a cabo en un matraz de 5 l. Se pesan 1720 g de pasta de BaSO<sub>4</sub> (~ 1204 g de BaSO<sub>4</sub>) y se añade la cantidad correspondiente de H<sub>2</sub>O desmineralizada para ajustar el contenido de sólidos al 26 % en peso. Se calienta la suspensión a 70°C y se ajusta su pH a 7 añadiendo lentamente 25 g de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) del 20 % a la suspensión, equivalentes a una proporción del 0,3 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>. A continuación se añaden lentamente 15,7 ml de una solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, equivalentes a una proporción del 0,5% de SiO<sub>2</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>. En este sentido se ajusta el pH de manera que su valor no supere 7,5. Se efectúa la agitación a 70°C durante 15 minutos más. Se añaden lentamente 26,2 ml de una solución de NaAlO<sub>2</sub>, equivalentes a una proporción del 0,57% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>. Se regula el valor del pH para que no

65

supere 7,5. Se agita la suspensión a una temperatura de 70°C durante dos horas más (tiempo de maduración). Seguidamente se separa la suspensión mediante un filtro de succión. Se seca la torta del filtro a 200°C en una estufa de secado durante dos horas y media. Se muelen los sólidos y se someten a una trituración con chorro de aire.

5

#### Ejemplo 1

Se lleva a cabo el mismo proceso que en el ejemplo comparativo 1, pero se ajusta el contenido de sólidos de la dispersión al 26%. El pH de la suspensión es de 11,4. Además, antes del ajuste del pH (a pH 5) se añaden a la solución BaSO<sub>4</sub> de calentada a 80°C 15,65 ml de una solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, equivalentes a una proporción del 0,5% de SiO<sub>2</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>.

10

#### Ejemplo 2

Se lleva a cabo el mismo proceso que en el ejemplo comparativo 1, pero se ajusta el contenido de sólidos de la dispersión al 26%. El pH de la suspensión es de 11,3. Además, antes del ajuste del pH (a pH 5) se añaden a la solución BaSO<sub>4</sub> de calentada a 80°C 9,4 ml de una solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, equivalentes a una proporción del 0,3% de SiO<sub>2</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>.

15

#### Ejemplo 3

Se lleva a cabo el mismo proceso que en el ejemplo comparativo 1, pero se ajusta el contenido de sólidos de la dispersión al 26%. El pH de la suspensión es de 11,4. Además, antes del ajuste del pH (a pH 5) se añaden a la solución BaSO<sub>4</sub> de calentada a 80°C 10 ml de una solución de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, equivalentes a una proporción del 0,32% de SiO<sub>2</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>. En lugar de ajustar el pH con ácido sulfúrico, se ajusta el pH con una solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. La cantidad añadida de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> equivale a una proporción del 0,11 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>.

25

#### Ejemplo 4

En un matraz de 5 l se pesan 1720 g de pasta de BaSO<sub>4</sub> (~ 1204 g de BaSO<sub>4</sub>) y se añade la cantidad apropiada de H<sub>2</sub>O desmineralizada para ajustar el contenido de sólidos al 26 % en peso. El pH de la suspensión es de 11,5. Se dispersa la mezcla y se calienta la suspensión resultante (lote) a 80°C sobre una placa de calentamiento de un agitador magnético. A la suspensión de BaSO<sub>4</sub> calentada se le añaden 11,6 ml de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, equivalentes a una proporción del 0,37% de SiO<sub>2</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>. Se trasvasa la suspensión por bombeo a otro recipiente (matraz de 1 l, de menor altura) a razón de 30 ml/minuto. Entonces con otra bomba se añade una solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a dicho matraz con el fin de ajustar el pH a 5. La cantidad de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> añadida equivale a una proporción del 0,11% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>. Se agita la suspensión con un agitador de tipo turbina. Para mantener constante el nivel de llenado de 8 cm se trasvasa la suspensión, cuyo pH se había ajustado a 5, mediante otra bomba al recipiente de maduración (matraz de 3 l). En este caso, la suspensión se bomba fuera de la región inferior (unos 2 cm de altura) del matraz a razón aprox. de 30 ml/minuto. Se calienta la suspensión a una temperatura de 65°C en el recipiente de maduración agitándola con agitador de tipo trapecio de plástico. Una vez finalizado el ensayo (unos 55 minutos) y después de una hora de maduración se separa la suspensión por filtración sobre un filtro de succión. Se seca la torta del filtro a 200°C en una estufa de secado durante dos horas y media. Se muelen los sólidos, se mezclan con un 0,3 % en peso de trietanolamina y se someten a trituración con chorro de aire.

30

35

40

45

#### Ejemplo 5

Se lleva a cabo el mismo proceso que en el ejemplo comparativo 1, se ajusta el contenido de sólidos de la suspensión al 26%. El pH de la suspensión es de 11,7. En lugar de ajustar el pH con ácido sulfúrico, el pH 5 se ajusta con una solución de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. La cantidad de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> añadida equivale a una proporción del 0,1 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al BaSO<sub>4</sub>.

50

#### Ensayos de dispersabilidad

Se ensaya la dispersabilidad de las muestras antes y después de 1, 4 y 7 días de almacenado en una cámara de aire acondicionado (35°C; 70% de humedad del aire) con arreglo al ensayo de dispersión descrito a continuación. En lo que respecta a la dispersabilidad inicial, todas las muestras sometidas a tratamiento posterior según la invención (ejemplos 1 - 5) son notablemente mejores que la muestra del ejemplo comparativo 1, que no se somete al tratamiento posterior. Los niveles de dispersabilidad inicial de todas las muestras sometidas al tratamiento posterior según la invención (ejemplos 1 - 5) son también notablemente mejores que las muestras de los ejemplos comparativos 2, 3 y 4 que se someten a un tratamiento posterior inorgánico. Incluso después del almacenado en la cámara de aire acondicionado, las muestras de los ejemplos de 1 a 5 producidas según la invención se pueden dispersar de modo notablemente mejor que la muestra del ejemplo comparativo 1, que no se somete a tratamiento posterior inorgánico y que las muestras de los ejemplos comparativos 2, 3 y 4.

60

65

## ES 2 550 146 T3

5 Según la invención, se da por supuesto que los aditivos y las partículas inorgánicas, por ejemplo el sulfato de bario, poseen una buena dispersabilidad si presentan una finura inferior a 25  $\mu\text{m}$  (equivalente a Hegman 6 o a 1 mils, resp.) después de un tiempo de almacenado de 6 meses en condiciones prácticas reales. Como ensayo en condiciones forzadas se puede evaluar la finura después del almacenado en cámara de aire acondicionado (35°C; 70% de humedad del aire) durante siete días y debería ser inferior a 25  $\mu\text{m}$  en el caso de buena dispersabilidad.

tiempo de almacenado en cámara de aire acondicionado [días]	EC 1		EC 2		EC 3		EC 4	
	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]
0	13	20	17	25	15	23	14	22
1	15	30	25	35	20	25	16	24
4	20	35	30	60	20	40	22	36
7	30	50	30	60	30	40	34	40

tiempo de almacenado en cámara de aire acondicionado [días]	E 1		E 2		E 3		E 4		E 5	
	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]	F [ $\mu\text{M}$ ]	G [ $\mu\text{M}$ ]
0	7	14	7	12	8	13	8	13	10	15
1	10	17	10	13	10	15	11	14	15	22
4	13	25	12	20	12	18	12	18	18	20
7	17	35	14	25	12	20	13	20	22	25

10 EC = ejemplo comparativo  
 E = ejemplo  
 F = finura  
 G = grano grande

15 Como puede verse, el tratamiento inorgánico posterior realizado con arreglo a la invención tiene un efecto positivo en la dispersabilidad y en la estabilidad al almacenado después de almacenar el sulfato de bario en una cámara de aire acondicionado.

### 20 Ensayo de dispersión

25 En un matraz de plástico se pesan 2,5 g de agente ligante (Synolac AS 631 HV al 48% en la bencina llamada "test benzine") y después se le añaden 5 g de material de muestra. Se masa todo ello a fondo con la espátula y después se coloca sobre la placa inferior de un molino automático de pigmentos, por ejemplo el JEL/25/53. Se efectúa la dispersión con un peso de aplicación de 2,5 kg (equivalente a 50 kg/cm<sup>2</sup>) a 1 x 25 revoluciones. Se toma la pasta dispersada de la placa de vidrio con la espátula, se introduce en un segundo matraz de plástico, se diluye con 1,5 g ( $\pm 0,2$  g) de agente ligante y se introduce en un medidor de finura de molido (grindometer). Se determina el grado de finura de trituración (tamaño de grano) con arreglo a la norma DIN/EN/ISO 1524. Se lee el grano grande en la escala, en la que tiene que verse o tienen que verse el primer aglomerado o aglomerados en la inclinación. Se anotan el valor de finura de grano evaluado visualmente o el grano grande.

30



**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la producción de un sulfato de bario estable al almacenado, en el que:
  - 5 a) se pone una suspensión acuosa de sulfato de bario en presencia de un exceso de iones sulfato hasta un pH de 9 a 12;
  - b) se mezcla la solución resultante de sulfato de bario a un pH de 9 a 12 con por lo menos una solución acuosa de un compuesto metálico soluble en agua o una mezcla del mismo;
  - 10 c) se ajusta la suspensión resultante a un pH de 3 a 9 por adición de por lo menos un ácido o una mezcla de ácidos para precipitar un compuesto de metal y oxígeno del compuesto metálico soluble en agua sobre la superficie de las partículas de sulfato de bario; y
  - d) se separan por filtración las partículas resultantes de sulfato de bario; el metal que forma el compuesto metálico soluble del paso b) se elige entre sodio, potasio, aluminio, silicio o las mezclas de los mismos.
- 15 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que en el paso a) se emplea el sulfato de bario en una solución acuosa con un contenido de sólidos del 20 al 60 % en peso.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que en el paso b) se mezcla la suspensión de sulfato de bario con la solución acuosa del compuesto metálico en una cantidad de hasta el 20 % en peso de compuesto metálico, con preferencia del 10 % en peso, con preferencia especial del 1 % en peso, con preferencia muy especial del 0,5 % en peso, porcentajes referidos al sulfato de bario.
- 20 4. Un proceso según una de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el que en un paso intermedio entre los pasos c) y d) se somete la suspensión de sulfato de bario a un tratamiento de maduración durante un período de hasta doscientos cuarenta minutos.
- 25 5. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la operación de adición del paso b) se efectúa a una temperatura por lo menos de 20°C, con preferencia entre 50°C y 90°C.
- 30 6. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el paso b) se emplea por lo menos un compuesto metálico soluble en un pH de 9 a 12, elegido entre las sales alcalinas, alcalinotérreas y de aluminio, los hidratos de las mismas y las mezclas de las mismas.
- 35 7. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que como ácido para ajustar el pH en el paso c) se emplea el ácido sulfúrico, una solución de sulfato de aluminio y/o ácido fosfórico.
8. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ajuste del pH del paso c) se efectúa durante un período de hasta 120 minutos, con preferencia durante un período de hasta 60 minutos, con preferencia especial durante un período de 5 a 30 minutos.
- 40 9. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el paso c) se precipita un compuesto elegido entre los compuestos de oxígeno y metal alcalino, metal alcalinotérreo y aluminio-silicio, los hidratos de los mismos y las mezclas de los mismos, con preferencia el silicato de aluminio, en el que la proporción de Si/Al calculada como  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se sitúa en el intervalo comprendido entre 0,1/1 y 10/1, con preferencia entre 1/1 y 5/1 y con preferencia especial entre 2/1 y 3/1.
- 45 10. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de sulfato de bario del paso d) se mezclan con uno o más aditivos elegidos entre tensioactivos, agentes humectantes, agentes dispersantes, jabones y agentes desfloculantes.
- 50 11. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de sulfato de bario del paso d) se secan y se trituran en un paso ulterior.
- 55 12. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de sulfato de bario tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,01 y 20  $\mu\text{m}$ , con preferencia entre 0,1 y 10  $\mu\text{m}$ , con preferencia especial entre 0,1 y 6,0  $\mu\text{m}$  y con preferencia muy especial entre 0,3 y 1,5  $\mu\text{m}$ .
- 60 13. Un proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en el que por lo menos un paso del proceso paso se realiza en un modo continuo de operación.
- 65 14. Sulfato de bario de superficie tratada, que puede obtenerse por el proceso según una de las reivindicaciones de 1 a 13.
15. Uso del sulfato de bario según la reivindicación 14 como aditivo para composiciones poliméricas orgánicas, en particular para fibras, artículos moldeados por soplado y láminas (películas) o como aditivo para agentes de recubrimiento.