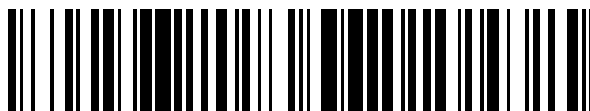


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 939**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)
C09C 1/04 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C08K 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2012 E 12718843 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2702104**

54 Título: **Pigmentos inorgánicos tratados que tienen flujo en masa mejorado, y su uso en composiciones poliméricas**

30 Prioridad:

28.04.2011 US 201161480101 P

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

18.04.2016

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US**

72 Inventor/es:

**KRAITER, DANIEL, C.;
DIEBOLD, MICHAEL PATRICK y
BELL, TIMOTHY ALLAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 566 939 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

Pigmentos inorgánicos tratados que tienen flujo en masa mejorado, y su uso en composiciones poliméricas

Campo de la descripción

5 La presente descripción se refiere a pigmentos inorgánicos tratados, más particularmente dióxido de titanio tratado, que tiene un flujo en masa mejorado; un procedimiento para su preparación; y su uso en composiciones poliméricas.

Descripción de la técnica relacionada

10 Los polímeros de alto peso molecular, por ejemplo, polímeros hidrocarbonados y poliamidas, se extruyen en estado fundido hasta estructuras conformadas tales como tubo, tubería, revestimiento de cable o película por procedimientos bien conocidos en donde un tornillo rotatorio empuja un fundido de polímero viscoso a través de un cañón de un extrusor hacia una boquilla en la que el polímero es conformado hasta la forma deseada, y posteriormente es enfriado y solidificado hasta un producto, esto es, el extrudado, que tiene la forma general de la boquilla. En procedimientos de soplado de película, según emerge un tubo de plástico extruido de la boquilla, el tubo es inflado continuamente mediante aire, enfriado, aplastado mediante rodillos y enrollado en rodillos posteriores.

15 Se añaden polvos inorgánicos a los polímeros. En particular, se añaden pigmentos de dióxido de titanio a polímeros para comunicar blancura y/o opacidad al artículo acabado. Para impartir otras propiedades a la pieza moldeada o película, se incorporan aditivos adicionales en la etapa de procesamiento. Lo que se necesita es un dióxido de titanio que tenga múltiples propiedades asociadas con él.

El documento JP2194065A describe partículas de TiO_2 tratadas en superficie.

El documento EP2067747A1 describe TiO_2 poroso y métodos para producir el mismo.

20 El documento EP1760116A1 describe TiO_2 , procedimiento para la producción del mismo y composiciones de resina que contienen los pigmentos.

25 Un método típico para combinar partículas de pigmento inorgánico y polímeros utiliza dejar caer el pigmento y el polímero a través de un tubo de alimentación en el cañón de alimentación o en el dispositivo lateral de llenado de un extrusor desde el que son combinados después. Alternativamente, las partículas inorgánicas pueden ser dejadas caer con el polímero en la cavidad de un mezclador rotacional tal como un Banbury. La necesidad de una productividad mejorada mediante una producción más alta es un problema constante con ambos de estos métodos. Ambos métodos requieren que las partículas fluyan fácilmente a la cámara de reacción. En el primer caso, la velocidad a la que puede ocurrir la mezcla puede ser limitada por la densidad aparente de las partículas. Esto puede ser clave para cómo de rápido puede el husillo rotatorio recoger el polímero y las partículas para efectuar la combinación. Si el polvo tiene una densidad aparente más alta, puede ser recogido más eficazmente, dando como resultado una producción más alta. De manera similar, la producción total de un mezclador rotacional puede ser limitada por el volumen ocupado por los componentes individuales antes de mezclar. Para mejorar la productividad de estos mezcladores, es deseable disminuir la cantidad de espacio que ocupa el componente en polvo. Por lo tanto, si la densidad aparente de las partículas inorgánicas es aumentada, ocupará menos volumen y aumentará la producción global del mezclador. La presente descripción aborda estas necesidades proporcionando un mecanismo para aumentar la densidad aparente de una partícula de pigmento inorgánico.

35 Existe una necesidad de una partícula inorgánica tal como dióxido de titanio que tenga mayor densidad aparente, características de flujo mejoradas y que sea más fácil de manipular en el uso.

Compendio de la descripción

40 En un primer aspecto, la descripción proporciona una composición polimérica que comprende un polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular y un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende un pigmento inorgánico, y en particular un pigmento de dióxido de titanio, en donde el pigmento inorgánico, y en particular un pigmento de dióxido de titanio, comprende un área de superficie del pigmento de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m^2/g ; más típicamente aproximadamente 40 a aproximadamente 70 m^2/g ; y aún más típicamente aproximadamente 45 a aproximadamente 65 m^2/g , y aún más típicamente aproximadamente 50 a aproximadamente 60 m^2/g , en donde la superficie del pigmento se trata con un agente de tratamiento orgánico que comprende un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina, presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5%, más típicamente al menos aproximadamente 1,8% y aún más típicamente al menos aproximadamente 2% en base al peso total del pigmento inorgánico tratado; en donde el pigmento inorgánico tratado, y en particular pigmento de dióxido de titanio tratado, tiene un RHI (índice de agujero de rata) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11, más típicamente aproximadamente 7 a aproximadamente 10, y aún más típicamente aproximadamente 7 a aproximadamente 9, medido con un indexador Johanson Hang-Up.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de función de flujo que representa la resistencia cohesiva (f_c) desarrollada en respuesta a

la tensión de compactación (Sigma1).

Descripción detallada de la descripción

La descripción se refiere a una composición polimérica que comprende un polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular y un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende un pigmento inorgánico que tiene un área de superficie de pigmento de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m²/g; en donde la superficie del pigmento se trata con un agente de tratamiento orgánico que comprende un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina, presente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,5% en base al peso total del pigmento inorgánico tratado, y en donde el pigmento inorgánico tratado tiene un RHI (índice de agujero de rata) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11, medido con un indexador Johanson Hang-Up.

10 Pigmento tratado:

Se contempla que cualquier pigmento inorgánico se beneficiará del tratamiento de superficie de esta descripción. Por pigmento inorgánico se pretende describir un material en partículas inorgánico que llega a dispersarse uniformemente en todo un fundido polimérico, una suspensión de papel o resina de revestimiento, y comunica color y opacidad al fundido polimérico, una suspensión de papel o resina de revestimiento. Algunos ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, ZnS, TiO₂, CaCO₃, BaSO₄, ZnO, MoS₂, sílice, talco o arcilla.

15 En particular, el dióxido de titanio es un pigmento especialmente útil en los procedimientos y productos de esta descripción. El pigmento de dióxido de titanio (TiO₂) útil en la presente descripción puede estar en la forma cristalina de rutilo o de anatasa. Se prepara habitualmente mediante un procedimiento con cloruro o bien un procedimiento con sulfato. En el procedimiento con cloruro, se oxida TiCl₄ a pigmentos de TiO₂. En el procedimiento con sulfato, se disuelven ácido sulfúrico y mena que contiene titanio, y la disolución resultante va a través de una serie de etapas para dar TiO₂. Tanto el procedimiento con sulfato como con cloruro se describen en mayor detalle en "The Pigment Handbook", Vol. 1, 2ª Ed., John Wiley & Sons, NY (1988). El pigmento puede ser un pigmento o nanopartícula.

20 Por "pigmento" se pretende describir que los pigmentos de dióxido de titanio tienen un tamaño medio menor que 1 µm. Típicamente, los pigmentos tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,020 a aproximadamente 0,95 µm, más típicamente, aproximadamente 0,050 a aproximadamente 0,75 µm y lo más típicamente aproximadamente 0,075 a aproximadamente 0,60 µm, medido mediante un analizador de tamaños de partícula Horiba LA300.

25 El pigmento de dióxido de titanio puede ser dióxido de titanio sustancialmente puro o puede contener otros óxidos metálicos, tales como sílice, alúmina, circonia. Otros óxidos metálicos pueden llegar a incorporarse en los pigmentos, por ejemplo, co-oxidando o co-precipitando compuestos de titanio con otros compuestos metálicos. Si se co-oxida o co-precipita, puede estar presente hasta aproximadamente 20% en peso del otro óxido metálico, más típicamente, 0,5 a 5% en peso, lo más típicamente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5% en peso, en base al peso total del pigmento.

30 El pigmento de dióxido de titanio también puede soportar tratamientos de superficie con uno o más óxidos metálicos. Estos tratamientos se pueden aplicar usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Ejemplos de tratamientos con óxidos metálicos incluyen sílice, alúmina y circonia, entre otros. Tales tratamientos pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso, en base al peso total del pigmento, típicamente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12% en peso, más típicamente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% en peso.

35 El pigmento inorgánico puede tener un área de superficie de aproximadamente 30 a aproximadamente 75 m²/g; más típicamente aproximadamente 40 a aproximadamente 70 m²/g; y aún más típicamente aproximadamente 45 a aproximadamente 65 m²/g, y aún más típicamente aproximadamente 50 a aproximadamente 60 m²/g.

40 Los pigmentos de esta descripción pueden ser tratados con tratamientos orgánicos de superficie tales como un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina. Algunos ejemplos de polialcanol-alcanos incluyen trimetilol-propano, trimetilol-etano, glicerol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, pentaeritritol, etc. Algunos ejemplos de polialcanol-amina incluyen 2-amino-2-metil-1-propanol, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, 1-amino-2-propanol o 2-aminoetanol. El tratamiento orgánico de superficie está presente en las cantidades de al menos aproximadamente 1,5% en peso, más típicamente en la cantidad de al menos aproximadamente 1,8% en peso, y lo más típicamente en la cantidad de al menos aproximadamente 2% en peso, en base al peso total del pigmento tratado. Cantidades de tratamiento orgánico de superficie que son más que 10% pueden causar formación de polvo excesiva, cambio de color y dilución innecesaria del TiO₂.

45 Opcionalmente, se precipitan óxidos hidratados sobre las partículas base de TiO₂ o partículas de TiO₂ que han sido revestidas con partículas inorgánicas. Tales óxidos hidratados son sílice, alúmina, circonia o similares. Estos se pueden añadir antes o bien después de la adición de partículas inorgánicas. Si los óxidos hidratados se añaden antes de la adición de partículas inorgánicas, entonces se puede usar una etapa de filtración y lavado antes de la adición de partículas inorgánicas para suspensiones coloidales que pueden ser sensibles a floculación. Es típico que las partículas inorgánicas se añadan antes de que los óxidos hidratados sean precipitados para anclar más las partículas inorgánicas a la superficie del TiO₂. Por ejemplo, el método para precipitar el óxido hidratado se describe

en la patente de EE.UU. N° Re 27.818 y la patente de EE.UU. N° 4.125.412. Al precipitar los óxidos hidratados, se añade silicato de sodio y se neutraliza con un ácido tal como HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ o similares y después se añade aluminato de sodio y se neutraliza con ácido. Son adecuados otros medios de alúmina hidratada precipitada, tales como neutralización de sulfato de aluminio o cloruro de aluminio usando una base tal como NaOH. La cantidad de óxido hidratado puede variar de aproximadamente 0 a aproximadamente 16%, en base al peso total del pigmento de TiO₂ revestido. Son cantidades típicas aproximadamente 0 a aproximadamente 8% en peso de sílice, más típicamente aproximadamente 0 a aproximadamente 4% en peso de sílice, y aproximadamente 0 a aproximadamente 8% en peso de alúmina, más típicamente aproximadamente 0 a aproximadamente 3% en peso de alúmina. El orden de adición no es particularmente crítico, sin embargo la precipitación de alúmina, si se añade, es la última adición preferida. Las etapas de acabado convencionales tales como filtración, lavado, secado y molienda son conocidas, y se llevan a cabo posteriormente. El producto resultante es pigmento acabado, seco, que es útil para aplicaciones de uso final y/o se pueden usar para preparar una suspensión que es útil para aplicaciones de uso final.

Después del tratamiento húmedo inorgánico, el pigmento se lava y se filtra para retirar sales. El procedimiento se hace en un filtro rotatorio o una prensa de filtro. La pasta del filtro se seca después en un secador de pulverización o instantáneo y la descarga del secador se desaglomera en un molino de martillos. El pigmento se transporta neumáticamente a un molino de energía fluida, p.ej., micronizador, donde se hace la etapa de desaglomeración final. El tratamiento orgánico se puede hacer pulverizando alcanol-alcano o alcanol-amina (puro o como una disolución acuosa) en varias ubicaciones: sobre la pasta del filtro antes del molino de martillos, en el micronizador (entrada principal, tobera de chorro y/o salida principal). La adición puede tener lugar exclusivamente en una ubicación o en más que una ubicación, simultáneamente.

Propiedades de la partícula de TiO₂ tratada

Aunque los pigmentos se utilizan en última instancia por su capacidad para proporcionar color u opacidad a revestimientos o bienes manufacturados tales como papel o piezas de plástico, las propiedades de manipulación en masa del pigmento seco antes de su incorporación en un procedimiento son importantes.

La densidad aparente suelta determina el tamaño del envase necesario para contener una masa especificada de pigmento, y pigmentos con densidades aparentes excesivamente bajas pueden no llenar contenedores de envío (tales como camiones) hasta sus límites de peso especificados, dando como resultado costes de transporte. En el sitio de consumición, los pigmentos de baja densidad aparente requieren recipientes de almacenamiento más grandes para la misma masa, aumentando los costes de capital. Se usan habitualmente alimentadores de husillo en el procesamiento de pigmentos, y su rendimiento es determinado por la densidad del pigmento. Un alimentador existente apropiado para un pigmento puede no ser capaz de alimentar un segundo pigmento con densidad aparente excesivamente baja a la velocidad requerida. Ciertos procedimientos para la incorporación de pigmento a sistemas poliméricos altamente cargados (mezclas maestras) utilizan extrusores o mezcladores discontinuos (tales como mezcladores Banbury) cuya capacidad de rendimiento está limitada por el desplazamiento volumétrico de la máquina. Un pigmento con baja densidad aparente no llena tales máquinas eficazmente, dando como resultado una reducción de la capacidad de procesamiento del pigmento.

La resistencia de un pigmento seco a fluir por gravedad determinará el tipo de equipo (silos, transportadores y alimentadores) necesario para un almacenamiento y recuperación fiable. Pigmentos con propiedades de flujo excepcionalmente deficientes pueden causar bloqueos en silos y sistemas de manipulación destinados a polvos de mejor fluidez. Se puede esperar que un pigmento con propiedades de flujo superiores fluya de manera más fiable a través de un equipo existente, y pueda reducir la inversión necesaria para nuevos equipos limitando la necesidad de rasgos especiales para promover el flujo. La exactitud de la dispensación (dosificación) del pigmento por alimentadores "de pérdida de peso" será aumentada por una capacidad de fluir mejorada, dado que el pigmento fluirá de manera más uniforme a través del equipo. De manera similar, algunos procedimientos de mezcla tienen lugar más fácilmente si el pigmento se dispersa fácilmente (es decir, tiene poca cohesión) cuando se mezcla entre otros ingredientes.

La capacidad de fluir se determina en la práctica por el cociente de la resistencia cohesiva del pigmento, que une las partículas entre sí e impide el flujo, y la densidad aparente, que promueve el flujo bajo fuerzas gravitacionales. Las propiedades de resistencia cohesiva y densidad aparente compactada deben ser medidas bajo condiciones de carga apropiadas. Usando teoría de diseño de silos (véase *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*, por Dietmar Schulze, 2007 (versión inglesa), Springer, ISBN 978-3-540-73767-4) se puede calcular el tamaño de la salida del silo necesario para descarga fiable por gravedad. Este tamaño de la salida podría ser el requerido para impedir formación de puentes (también conocido como formación de arcos o de domos) o formación de agujeros de rata (también conocido como formación de tubos). Debido a la naturaleza de los patrones de flujo que se encuentran en la manipulación de pigmentos, los problemas de formación de agujeros de rata son dominantes, con lo que los métodos para predecir el tamaño requerido de la salida para impedir la formación de agujeros de rata son muy útiles. La propensión a la formación de agujeros de rata, conocido también como índice de agujero de rata (RHI) puede ser medida directamente con el indexador Johanson Hang-Up (Johanson Innovations, San Luis Obispo, CA). El pigmento inorgánico tratado, y en particular pigmento de dióxido de titanio, tiene un RHI (índice de agujero de rata) de aproximadamente 7 a aproximadamente 11, más típicamente aproximadamente 7 a

aproximadamente 10, y aún más típicamente aproximadamente 8 a aproximadamente 9. La propensión a la formación de agujeros de rata también se puede calcular a partir de medidas de resistencia cohesiva hechas con dispositivos celulares de cizallamiento, tales como la Celda de Cizallamiento Jenike o el medidor de Cizallamiento en Anillo Schulze (ambos disponibles en Jenike and Johanson, Inc, Tyngsboro, MA).

5 El tratamiento del pigmento inorgánico de esta descripción no sólo ayuda a la procesabilidad de sólidos en partículas disminuyendo la energía superficial de las partículas, sino también puede aumentar la densidad aparente, lo que es beneficioso para la manipulación y envasado del pigmento. El nivel de tratamiento orgánico para conseguir una cobertura sustancialmente uniforme de al menos una monocapa alrededor de cada partícula de pigmento debe ser proporcional al área de superficie del pigmento. Cuanto más alta es el área de superficie, más alta es la demanda del tratamiento orgánico.

10 El RHI para el pigmento tratado de esta descripción es notablemente bajo. La densidad aparente es ligeramente más alta que la del pigmento no tratado. El RHI es proporcional al cociente de la resistencia cohesiva dividida por la densidad aparente, con tanto la fuerza como la densidad medidas bajo niveles especificados de tensión de compactación:

$$15 \quad RHI = \frac{\text{resistencia cohesiva} \times \text{constante}}{\text{densidad aparente}}$$

Dado que para el pigmento tratado de esta descripción el RHI es apreciablemente más bajo, y la densidad aparente es sólo ligeramente mayor que las cantidades correspondientes para el pigmento no tratado, la resistencia cohesiva debe ser considerablemente baja. La medida de la resistencia cohesiva independiente de la medida del RHI mostró una diferencia importante entre el pigmento tratado de esta descripción y el pigmento estándar (no tratado). Polvos con valores bajos de resistencia cohesiva son a menudo más fáciles de alimentar de manera precisa con alimentadores de husillo y también más fáciles de mezclar en estado seco con otros polvos.

Composición polimérica/Fundidos poliméricos:

En una composición polimérica/fundido, el polímero procesable en estado fundido que se emplea junto con la partícula tratada de esta descripción comprende un polímero de alto peso molecular.

25 Los polímeros usados en esta descripción son polímeros procesables en estado fundido de alto peso molecular. Por "alto peso molecular" se pretende describir polímeros que tienen un valor de índice de fusión de 0,01 a 50, típicamente de 2 a 10, medido por el método ASTM D1238-98. Por "procesable en estado fundido" se pretende describir un polímero que puede ser extruido o convertido de otro modo en artículos conformados mediante una etapa que implica obtener el polímero en estado fundido.

30 Los polímeros que son adecuados para el uso en esta descripción incluyen, a modo de ejemplo pero no limitados a los mismos, polímeros de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen olefinas tales como polietileno, polipropileno, polibutileno, y copolímeros de etileno con olefinas superiores tales como alfa-olefinas que contienen 4 a 10 átomos de carbono o acetato de vinilo; vinilos tales como poli(cloruro de vinilo), poli(ésteres vinílicos) tales como poli(acetato de vinilo), poliestireno, homopolímeros y copolímeros acrílicos; fenólicos; alquidos; resinas amino; resinas epoxi; poliamidas, poliuretanos; resinas fenoxi, polisulfonas; policarbonatos; poliésteres y poliésteres clorados; poliéteres; resinas de acetal; poliimidaz; y polioxitilenos. También están contempladas mezclas de polímeros.

40 Los polímeros adecuados para el uso en la presente descripción también incluyen diversos cauchos y/o elastómeros, polímeros naturales o bien sintéticos basados en copolimerización, injerto o mezcla física de diversos monómeros de dieno con los polímeros mencionados anteriormente, todos conocidos generalmente en la técnica.

Típicamente, el polímero se puede seleccionar del grupo que consiste en poliolefina, poli(cloruro de vinilo), poliamida y poliéster, y mezclas de estos. Son polímeros más típicamente usados las poliolefinas. Los polímeros más típicamente usados son poliolefinas seleccionadas del grupo que consiste en polietileno, polipropileno y mezclas de los mismos. Un polímero de polietileno típico es polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad.

45 Otros aditivos

Pueden estar presentes una amplia variedad de aditivos en la composición polimérica producida por el procedimiento de esta descripción según sea necesario, deseable o convencional. Tales aditivos incluyen auxiliares de procesamiento de polímeros tales como fluoropolímeros, fluoroelastómeros, etc., catalizadores, iniciadores, antioxidantes (p.ej., fenol impedido tal como hidroxitolueno butilado), agente de soplado, estabilizadores a la luz ultravioleta (p.ej., estabilizadores a la luz de aminas impedidas o "HALS"), pigmentos orgánicos que incluyen pigmentos tintoriales, plastificantes, agentes antibloqueo (p.ej., arcilla, talco, carbonato de calcio, sílice, aceite de silicona y similares), agentes de nivelación, retardantes de llama, aditivos anticraterización, y similares.

Preparación de la composición polimérica

La presente descripción proporciona un procedimiento para preparar una composición polimérica de alto peso molecular, que contiene partículas. Típicamente, en este procedimiento, la partícula inorgánica, tal como dióxido de titanio, puede ser tratada en superficie de acuerdo con esta descripción. Esta etapa se puede realizar por cualesquiera medios conocidos por los expertos en la técnica. Puede ser adecuada una mezcla tanto en seco como en húmedo. En la mezcla en húmedo, la partícula puede ser suspendida o disuelta en un disolvente y mezclada posteriormente con los otros ingredientes.

En una realización de la descripción, la partícula tratada puede ser puesta en contacto con un primer polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular. Se pueden usar cualesquiera técnicas de composición en estado fundido, conocidas por los expertos en la técnica. De manera general, la partícula tratada, otros aditivos y el polímero procesable en estado fundido son reunidos y después mezclados en una operación de mezcla, tal como mezcla en seco, que aplica cizallamiento al fundido del polímero para formar el polímero que contiene partículas, más típicamente pigmentado. El polímero procesable en estado fundido está disponible usualmente en la forma de partículas, gránulos, pelets o cubos. Los métodos para mezclar en seco incluyen agitación en una bolsa o volteo en un recipiente cerrado. Otros métodos incluyen mezclar usando agitadores o palas. La partícula tratada y el polímero procesable en estado fundido pueden ser co-alimentados usando dispositivos de husillo, que mezclan la partícula tratada, el polímero y polímero procesable en estado fundido entre sí antes de que el polímero alcance un estado fundido. Alternativamente, los componentes pueden ser alimentados por separado en un equipo donde pueden ser mezclados en estado fundido, usando cualesquiera métodos conocidos en la técnica, que incluyen alimentadores de husillo, amasadores, mezcladores de alto cizallamiento y similares. Los métodos típicos usan mezcladores Banbury, extrusores de husillo único y doble, y mezcladores híbridos continuos.

Las temperaturas de procesamiento dependen del polímero y el método de mezcla usado, y son bien conocidas por los expertos en la técnica. La intensidad de mezcla depende de las características del polímero.

La composición polimérica que contiene partículas tratadas producida por el procedimiento de esta descripción es útil en la producción de artículos conformados. La cantidad de partícula presente en la composición polimérica que contiene partículas y el artículo polimérico conformado variará dependiendo de la aplicación de uso final. Sin embargo, típicamente, la cantidad de partícula en la composición polimérica oscila de aproximadamente 30 a aproximadamente 90% en peso, en base al peso total de la composición, típicamente, aproximadamente 50 a aproximadamente 80% en peso. La cantidad de partícula en un uso final, tal como un artículo conformado, por ejemplo, una película polimérica, puede oscilar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% en peso, y es típicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso, más típicamente aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en peso.

Un artículo conformado se produce típicamente mezclando en estado fundido el polímero que contiene partículas tratadas que comprende un primer polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular, con un segundo polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular para producir el polímero que se puede usar para formar el artículo acabado de fabricación. La composición polimérica que contiene partículas tratadas y el segundo polímero de alto peso molecular son mezclados en estado fundido, usando cualesquiera medios conocidos en la técnica, descritos anteriormente en la presente memoria. En este procedimiento, se usan comúnmente extrusores de doble husillo. Están disponibles extrusores de doble husillo corrotatorios en Werner and Pfleiderer. El polímero mezclado en estado fundido es extruido para formar un artículo conformado.

Las partículas inorgánicas tratadas de acuerdo con la descripción son capaces de ser dispersadas por todo el fundido del polímero. Típicamente la partícula inorgánica tratada puede ser dispersada uniformemente por todo el fundido del polímero. Tales partículas pueden exhibir algún grado menor de aglomeración dentro del polímero. Una cantidad menor de las partículas también pueden migrar a la superficie del fundido del polímero, pero cualquier migración tal no sería hasta un punto suficiente para que la partícula fuera calificada como material activo en superficie tal como un agente antibloqueo.

En una realización, la descripción se refiere a una composición polimérica que se puede usar como lote maestro. Cuando se usa como lote maestro, el polímero puede proporcionar atributos tanto de opacidad como de viscosidad a una mezcla polimérica que se puede utilizar para formar artículos conformados.

Los ejemplos que siguen, descriptivos de realizaciones ilustrativas y típicas de la presente descripción, no pretenden limitar el alcance de la descripción. Se pueden emplear diversas modificaciones, construcciones alternativas y equivalentes sin apartarse del espíritu real y alcance de las reivindicaciones adjuntas. En una realización, las películas poliméricas pueden estar sustancialmente exentas de otros colorantes convencionales y contener únicamente los pigmentos de dióxido de titanio tratados de esta descripción.

Métodos de ensayo

Medida de la densidad aparente (BD) suelta:

La densidad aparente (BD) suelta se midió como la densidad aparente de llenado más suelta cuando se dejó

sedimentar un material sólo por gravedad. La densidad aparente suelta utilizada en estos ejemplos se midió usando un cazo tamizador Gilson Company que tenía un volumen de 150,58 cm³. El material fue tamizado a mano a través de un tamiz de malla 10 (2 mm) sobre el cazo tarado hasta que se sobrellenó. Después el exceso de producto por encima del borde del cazo se retiró cuidadosamente usando la cuchilla de una espátula grande a un ángulo de 45° de la horizontal, teniendo cuidado de no empujar el contenido del cazo. Después se pesó el cazo y la densidad aparente suelta se calculó entonces dividiendo el peso del pigmento en el cazo por el volumen del cazo. Cada medida se repitió 3 veces y se reportó la media.

Medida del índice de agujero de rata (RHI):

Usando un indexador Johanson Hang-Up (Indexador) de Johanson Innovations, Inc, el parámetro medido conocido como índice de agujero de rata (RHI) describe el grado de dificultad que se puede esperar al manipular un pigmento seco en situaciones de flujo gravitatorio, tal como contenedores, tolvas y alimentadores. El Indexador comprime una masa conocida de pigmento en una celda cerrada hasta que la tensión de compactación corresponde a la esperada en un contenedor o silo de 3,05 m (10 pies) de diámetro. Después mide el volumen del pigmento compactado y la fuerza necesaria para presionar un punzón a través del pigmento compactado. A partir de estos datos, el ordenador interno del Indexador calcula la densidad aparente compactada y la tensión necesaria para cizallar el pigmento a la tensión de compactación especificada. A partir de estos parámetros, se genera el índice RHI. El RHI es un predictor del tamaño de la salida del contenedor necesario para impedir la formación de agujeros de rata, una obstrucción típica del flujo que se produce en la manipulación de pigmentos. Valores más grandes del RHI implican peores propiedades de flujo del pigmento. Las unidades son lineales, con lo que un pigmento con un RHI 50% más alto puede requerir una salida del silo 50% más grande para fluir de manera fiable por gravedad.

Ensayo de resistencia cohesiva (Cizallamiento en Anillo de Schulze)

El medidor del cizallamiento en anillo de Schulze, descrito en el estándar ASTM D 6773, es un dispositivo para medir la resistencia de un polvo al cizallamiento mientras está confinado bajo un nivel especificado de tensión de compactación. También puede medir el volumen (e inferir la densidad aparente) de la muestra mientras realiza el ensayo. Se cargan muestras de pigmento en una celda de ensayo, que se pesa después y se coloca en el medidor. El medidor controlado por ordenador (Schulze RST-01-pc) procede después, mediante una serie de cargas y acciones de cizallamiento, a crear una colección de puntos de datos de cizallamiento. Estos puntos forman un lugar de fluencia que es interpretado posteriormente por medio de círculos de Mohr para generar la resistencia a la fluencia (fc) no confinada correspondiente a un nivel particular de tensión de compactación, conocida como tensión principal mayor. La resistencia a la fluencia no confinada es un descriptor de la capacidad de un polvo cohesivo, comprimido, de resistir el flujo. Se pueden realizar ensayos adicionales bajo otros niveles de tensión para crear lugares de fluencia adicionales, dando como resultado un gráfico (conocido como función de flujo) de resistencia a la fluencia no confinada en función de la tensión principal mayor. A partir de tales datos, es posible comparar la cohesividad de dos polvos si fueran a ser sometidos a condiciones de carga prescritas, o comparar sus propensiones a la formación de agujeros de rata.

Medida del área de superficie

El área de superficie del pigmento se midió usando el método BET de nitrógeno de 5 puntos usando el instrumento Micrometrics Tristar* 3000 Gas Adsorption y una unidad de secado de muestras Vac-Prep (Micrometrics Instrument Corp., Norcross, GA).

Medida del contenido de carbono

Se realizó un análisis de carbono en cada muestra de partícula seca usando el Analizador LECO CS 632 (LECO Corp. St. Joseph, MI).

Ejemplos

Ejemplo 1:

Se trató una muestra de TiO₂ de rutilo con 10,2% de sílice y 6,4% de alúmina según el procedimiento descrito anteriormente. El pigmento tratado se filtró, se lavó y se secó, y se añadieron 1.500 g a un cazo metálico revestido de papel de aluminio, limpio y seco. Se pulverizó sobre el pigmento una disolución de trimetilolpropano (TMP) al 50% en peso en alcohol etílico desde una botella pulverizadora limpia, pequeña. A fin de asegurar que la superficie del pigmento se cubrió tan uniformemente como era posible, la masa del pigmento se mezcló y se volteó con una cuchara metálica limpia y seca. Después, se repitió varias veces la adición de la disolución de TMP/alcohol etílico hasta que se añadieron un total de 60 gramos de disolución. El cazo se colocó en una campana ventilada y se dejó secar el pigmento al aire durante 48 horas. Se usó un mezclador V-cone para romper cualesquiera trozos del pigmento tratado con TMP como sigue: volteo en V-cone + barra intensificadora durante 10 minutos seguido de volteo en V-cone durante sólo 5 minutos.

La muestra se molió en seco en un micronizador de 20,3 cm (8 pulgadas) a una relación vapor a pigmento (S/P) de 4 y una temperatura de vapor de 300°C. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de

ES 2 566 939 T3

carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1. El producto también se ensayó en cuanto a resistencia cohesiva, con los resultados mostrados en la Figura 1.

Ejemplo 2:

5 Se repitió el Ejemplo 1, con las siguientes excepciones: se añadieron 2.000 g de este pigmento a un cazo metálico revestido de papel de aluminio, limpio y seco, en lugar de 1.500 g, y se trató con un total de 40 gramos de la disolución de TMP/alcohol etílico en lugar de 60 gramos. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1.

10 Ejemplo Comparativo 1:

Se repitió el Ejemplo 2, con las siguientes excepciones: no se añadió disolución de TMP/alcohol etílico al pigmento tratado y no se requirió por tanto secado. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1.

15 Ejemplo Comparativo 2:

Una muestra de TiO₂ de rutilo comercial que tenía el siguiente tratamiento con óxidos, 10,2% de sílice y 6,4% de alúmina y sin tratamiento orgánico, se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente. Los resultados se muestran en la Tabla 1. El producto también se ensayó en cuanto a resistencia cohesiva, con los resultados mostrados en la Figura 1.

Ejemplo 3:

Se repitió el Ejemplo 2, con las siguientes excepciones: se añadieron un total de 64 gramos de disolución de TMP/alcohol etílico. El producto se ensayó en cuanto a área de superficie, contenido de carbono, índice de agujero de rata, % de residuo en criba de malla 10 (2 mm) y densidad aparente, con los resultados mostrados en la Tabla 1.

25 Tabla 1:

Muestra	% de TMP*	Área de superficie BET (m ² /g)	RHI a partir del Indexador Johanson**	Criba en malla 10 (2 mm), % de nódulos blandos	Densidad aparente suelta (g/cc)
E1	1,90	56,4	8,35	1,0	0,3686
E2	0,94	52,9	8,59	1,0	0,4088
EC1	0,0	56,39	12,20	1,3	0,3084
EC2	0,0	54,99	12,88	1,4	0,4051
E3	1,58	59,1	7,18	4,2	0,3899
* calculado a partir del contenido de carbono					
** media de dos medidas independientes					

Las muestras E1, E2 y E3 muestran valores sustancialmente mejorados (es decir, reducidos) de RHI frente a los ejemplos comparativos EC1 y EC2. Las densidades aparentes sueltas producidas por los ejemplos generalmente igualan o superan a las medidas para los ejemplos comparativos. Debe apuntarse que la muestra EC2 experimentó una manipulación mínima en el ensayo, y se podía esperar que conservara alguna consolidación (agrupación) y densificación previas asociadas con su manipulación anterior. La proporción del pigmento que eran nódulos blandos no es digna de atención para ensayos realizados a esta escala.

Se usó un medidor de cizallamiento en anillo Schulze para medir la resistencia cohesiva de dos muestras de pigmento, la primera ensayada como se describe en esta descripción (E1) y la segunda sin el tratamiento adicional (EC2). Los resultados se muestran en la Figura 1. En todos los niveles de tensión de consolidación (Sigma 1), el pigmento tratado exhibió valores más bajos de resistencia a la fluencia no confinada, fc.

Ejemplo 4:

El producto recogido de los Ejemplos 1 y 2, así como una muestra de control derivada de un producto comercial no tratado, se combinan en polietileno DuPont 20 (polietileno de baja densidad) junto con hidroxitolueno butilado (BHT) y Tinuvin® 770 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY) usando un procedimiento de molienda con dos rodillos estándar (espacio de rodillo 0,889 mm (35 miles), temperaturas de rodillo 104,4°C (220°F) y 115,6°C (240°F)).

ES 2 566 939 T3

Después, las películas gruesas resultantes (2,6% en peso de pigmento, 0,3% en peso de BHT, 0,3% en peso de Tinuvin® 770) se prensan en caliente (~162,8-176,7°C (325-350°F)), ~3.516,2 kg/cm² (50.000 psi) durante 2 minutos) en placas usando una plantilla preparada previamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición polimérica que comprende un polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular y un pigmento inorgánico tratado, en donde el pigmento inorgánico tratado comprende un pigmento inorgánico que tiene un área de superficie de pigmento de 30 a 75 m²/g; en donde la superficie del pigmento se trata con un agente de tratamiento orgánico que comprende un polialcanol-alcano o una polialcanol-amina, presente en la cantidad de al menos 1,5% en base al peso total del pigmento inorgánico tratado, y en donde el pigmento inorgánico tratado tiene un RHI (índice de agujero de rata) de 7 a 11, medido con un Indexador Johanson Hang-Up.
- 10 2. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular se selecciona del grupo que consiste en polímero de monómeros etilénicamente insaturados; copolímero de etileno con olefinas superiores; polímero de vinilo, poli(éster vinílico); poliestireno; homopolímero acrílico; copolímero acrílico; polímero fenólico; polímero alquídico; resina amino; resina epoxi, poliamida, poliuretano; resina fenoxi, polisulfona; policarbonato; poliéster y poliéster clorado; poliéter; resina de acetal; poliimida; polioxietilenos; caucho, elastómero; polímero natural o sintético basado en copolimerización, injerto o mezcla física de diversos monómeros de dieno; y mezclas de los mismos.
- 15 3. La composición polimérica de la reivindicación 2, en donde el polímero procesable en estado fundido de alto peso molecular se selecciona del grupo que consiste en poliolefina, poli(cloruro de vinilo), poliamida, poliéster y mezclas de los mismos.
4. La composición polimérica de la reivindicación 3, en donde la poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno y mezclas de los mismos.
- 20 5. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el pigmento inorgánico tratado está presente en la cantidad de 30 a 90% en peso en base al peso total de la composición polimérica.
6. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el pigmento inorgánico es ZnS, TiO₂, CaCO₃, BaSO₄, ZnO, MoS₂, sílice, talco o arcilla, preferiblemente en donde el pigmento inorgánico es dióxido de titanio.
- 25 7. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el área de superficie del pigmento es 40 a 70 m²/g, preferiblemente en donde el área de superficie del pigmento es aproximadamente 45 a aproximadamente 65 m²/g.
8. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el agente de tratamiento orgánico es un polialcanol-alcano, preferiblemente en donde el polialcanol-alcano es trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol o pentaeritritol, más preferiblemente en donde el polialcanol-alcano es trimetilolpropano o trimetiloletano.
- 30 9. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el agente de tratamiento orgánico es una polialcanol-amina, preferiblemente en donde la polialcanol-amina es 2-amino-2-metil-1-propanol, trietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, 1-amino-2-propanol o 2-aminoetanol, más preferiblemente en donde la polialcanol-amina es 2-amino-2-metil-1-propanol o trietanolamina.
- 35 10. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el agente de tratamiento orgánico está presente en la cantidad de al menos 1,8%, preferiblemente al menos 2%, en base al peso total del pigmento tratado.
11. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde el pigmento inorgánico se trata adicionalmente con óxidos metálicos.
- 40 12. La composición polimérica de la reivindicación 11, en donde el tratamiento con óxido metálico comprende sílice, alúmina, tungstena, circonia, óxido de cinc u óxido de molibdeno, preferiblemente en donde los óxidos metálicos están presentes en la cantidad de 0,1 a 20% en peso, en base al peso total del pigmento tratado.
13. La composición polimérica de la reivindicación 1, que comprende una mezcla maestra.
14. Una pieza preparada a partir de una composición polimérica según la reivindicación 1.
15. La pieza de la reivindicación 14, en la forma de un artículo conformado.

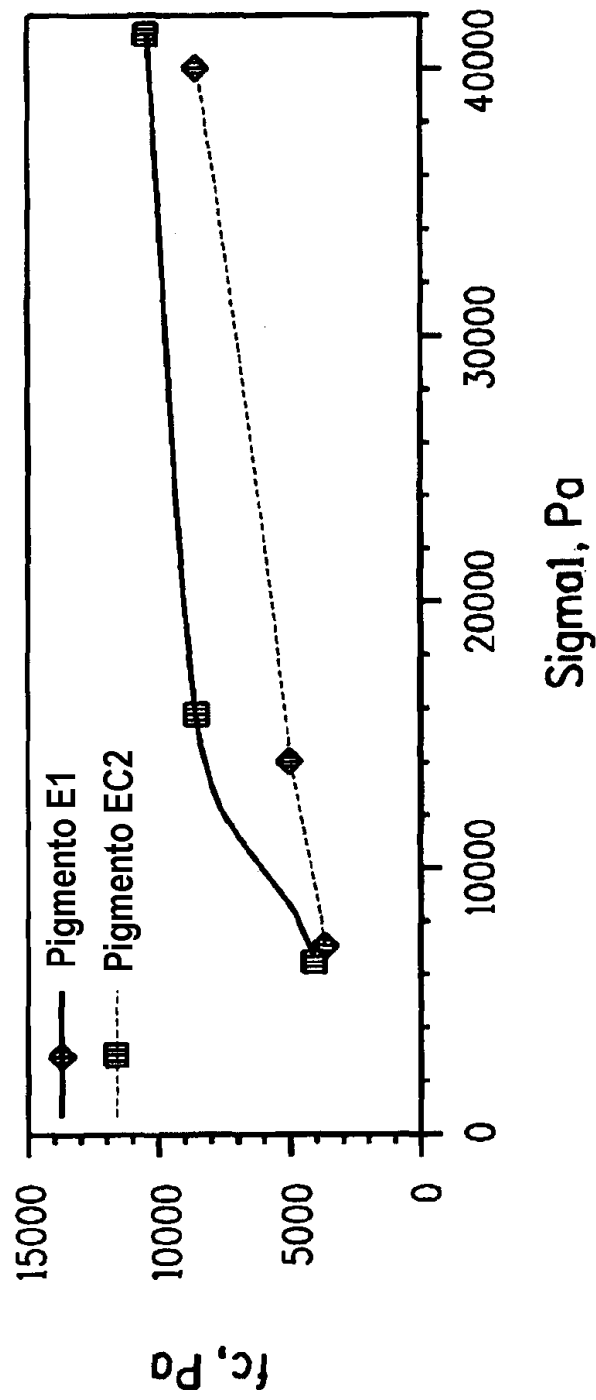


FIG. 1