

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 602**

51 Int. Cl.:

C08K 5/521 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/FR2014/050333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO2014128398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14713152 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2958959**

54 Título: **Agente de hidrofobización y su uso para el tratamiento de la superficie de partículas de material inorgánico**

30 Prioridad:

22.02.2013 FR 1351542

01.03.2013 US 201361771101 P

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

19.06.2017

73 Titular/es:

COATEX (100.0%)

35 rue Ampère

69730 Genay, FR

72 Inventor/es:

SUAU, JEAN-MARC;

MONGOIN, JACQUES y

JACQUEMET, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 617 602 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

Agente de hidrofobización y su uso para el tratamiento de la superficie de partículas de material inorgánico

5

La presente invención se refiere a un nuevo agente hidrofobizante de partículas de material mineral y a sus diversos usos para el tratamiento superficial de las partículas de material inorgánico.

10 En general, las partículas de material inorgánico se utilizan como carga inorgánica en una variedad de aplicaciones y en particular en composiciones para películas o láminas termoplásticas.

Entre los diversos materiales de carga inorgánicos utilizados, uno de los más comunes es el carbonato de calcio (CaCO_3), principalmente debido a su disponibilidad en una forma fácilmente utilizable y de bajo costo.

15

Sin embargo, el carbonato de calcio tiene una superficie hidrófila, que hace que sea incompatible con polímeros hidrófobos, por ejemplo, polietileno (PE) y polipropileno (PP). Para resolver este problema técnico, la superficie del carbonato de calcio es hidrofobizada mediante el uso de varios modificadores de superficie. De éstos, el ácido esteárico es el modificador de superficie (también llamado agente repelente de agua o agente antagonista) más utilizado, sobre todo debido a su bajo coste y su origen. En particular, se conoce a partir del documento WO 95/17441 (de ECC International Inc.) para cubrir las partículas de relleno de carbonato con uno o más ácidos grasos que tienen 12 a 20 átomos de carbono con el fin de aumentar la proporción de materiales de carga inorgánicos en los gránulos o pelets o bolitas termoplásticos.

20

25 En otros documentos de la técnica anterior se propone el uso de ácido esteárico (o sus derivados) para tratar el carbonato de calcio con el fin de resolver el problema técnico de la susceptibilidad de los materiales minerales de carga a la absorción de humedad superficial.

30

El documento US 5,008,296 (de Hercules Inc.) da a conocer un procedimiento para reducir el contenido de humedad de una composición de película transpirable que comprende de 0,1 a 3% en peso de estearato de calcio.

El documento EP 0 998 522 (de Imerys Minerals Limited) describe, en particular, el tratamiento de partículas de material inorgánico con un agente hidrofobizante para tratamiento superficial, los materiales resultantes tienen un nivel de humedad reducida y una baja susceptibilidad de absorber la humedad superficial. Tales partículas se utilizan en artículos termoplásticos de tipos de película transpirable. El agente hidrofobizante para el tratamiento superficial es el ácido carboxílico alifático que tiene de 10 a 24 átomos de carbono, tal como el ácido esteárico.

35

Aún en otros documentos, como por ejemplo, el US 4,698,372, se describe el uso de ácido esteárico como agente de hidrofugación con el fin de, en particular, reducir la tensión superficial de la carga inorgánica.

40

Otros documentos, tales como el US 4,350,655 (de Biax Filmerfilm) describen procedimientos de preparaciones de películas sintéticas de mezclas de un polímero termoplástico con una carga inorgánica en la que se ha depositado una capa de un éster de ácido graso que comprende un átomo de titanio o silice.

45

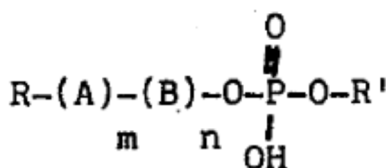
El documento EP 2 546 410 (de Omya Development AG) describe un procedimiento que comprende una etapa de hidrofobización de partículas de carbonato de calcio con el fin de reducir el tono ("pitch" en inglés) generado durante la preparación de la pasta de papel. El agente hidrofobizante es preferiblemente ácido esteárico.

50

El artículo de Supaphol *et al.*, (*Colloids and surfaces*, A 275 (2006) 114-125) señala de manera muy general, que la superficie de la calcita puede hacerse "organófila" mediante el uso de modificadores de superficie, tales como silanos, titanatos, fosfatos y ácido esteárico. No se dan más detalles acerca de estos modificadores de superficie.

55

Se conoce de los documentos FR 2 582 310 y FR 2 602 236 (de Pluess Staufer AG) el uso de un agente fluidizante de polímero de poliolefina como componente de agregados termoplásticos con alto contenido de material inorgánico en polvo. Este agente plastificante es un fosfato de la fórmula:



en la que (A) es óxido de etileno, (B) es óxido de propileno, con $0 \leq (m + n) \leq 24$, R se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo lineales o no saturado o insaturados, radicales arilo, heterociclos saturados o no, que contienen de 5 a 28 átomos de carbono y preferiblemente de 8 a 24 átomos de carbono, esteroides, y R' se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, un cadena de carbono que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y uno de los radicales que pertenecen al grupo definido para R.

Los documentos FR 2 671 555 y FR 2 671 556 (de COATEX) se refieren a un agente de dispersión de cargas minerales en resinas termoestables, de tipo organo-fosfórico, con cadenas oxialquilados (óxido de etileno y/o óxido de propileno) sustituidos por un grupo arilo ramificado o no ramificado. Además, este agente no se utiliza en estas solicitudes de patentes como un polvo repelente del agua de partículas de carga inorgánica.

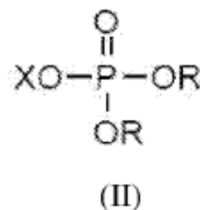
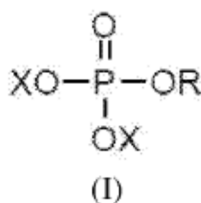
El documento EP 0401871 B1 describe el tratamiento de partículas de un material inorgánico, por ejemplo trihidrato de aluminio, titanato de bario o carbonato de calcio con un agente para mejorar la resistencia al impacto que comprende un éster fosfato de trialquilo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto que hace hidrófobas las partículas de material inorgánico que deben ser formuladas con polímeros hidrófobos, por ejemplo polietileno (PE) y polipropileno (PP).

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto tal que haga posible la preparación de composiciones (por ejemplo termoplásticas) que tengan una alta concentración de material mineral, que sean homogéneas y que tengan un índice de fluidez mejorado sobre los agentes repelentes disponibles actualmente.

Estos objetivos se consiguen por medio del agente de hidrofobización de la presente invención.

Cabe señalar que en el contexto de la presente invención, las diversas realizaciones descritas se pueden combinar.



Por lo tanto, un objeto de la presente invención consiste en un agente de hidrofobización de partículas de material inorgánico, que comprende una mezcla de compuestos de las fórmulas (I) y (II):

en las cuales:

R representa $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ donde n representa un número entero entre 6 y 40, el grupo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ es ramificado, opcionalmente cíclico, no aromático,

X representa H o M, y

M representa un catión monovalente, divalente o trivalente.

Así, el grupo R representa una cadena de carbono ramificada que tiene incluso entre 6 y 40 átomos de carbono (los terminales, es decir, 6 átomos de carbono y 40 átomos de carbono están comprendidos en el intervalo). Por "ramificada" se entiende en contraposición a una cadena lineal, una cadena de carbono que tiene al menos un grupo sustituyente en el lado. Se dice que el grupo R tiene una cadena principal (el mayor número de átomos de carbono) y al menos una ramificación (la longitud de la cadena es menor que el de la cadena principal). En el contexto de la presente invención, el grupo R puede tener una ramificación, dos o más ramificaciones.

Según la invención, el grupo R puede ser acíclico o cíclico.

Cuando es cíclico, el grupo R comprende también, independientemente de los átomos de carbono constitutivos del anillo, una cadena de carbono ramificada.

Según la invención, el grupo R no está oxialquilado. En particular, no contiene unidades de óxido de etileno (EO) o unidades de óxido de propileno (PO).

[0022] De acuerdo con una realización de la invención, el grupo R es ramificado, acíclico, no aromático, y del tipo 2-alkil-alkilo.

5 De acuerdo con otra realización de la invención, el grupo R se selecciona del grupo que consiste en 2-butiloctanilo (n representa 12 átomos de carbono, R es ramificado, acíclico y no aromático), 2-hexildecenilo (n representa 16 átomos de carbono, R es ramificado, acíclico y no aromático), 2-octildodecanilo (n representa 20 átomos de carbono, R es ramificado, acíclico y no aromático), 2-deciltetradecanilo (n representa 24 átomos de carbono, R es ramificado, acíclico y no aromático), 2-dodecilhexadecanilo (n representa 28 átomos de carbono, R es ramificado, acíclico y no aromático) y 2-tetradeciloctadecanilo (n representa 32 átomos de carbono, R es ramificado, acíclico y no aromático).

De acuerdo con una realización, el agente de hidrofobización es tal que la relación molar entre el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (II) varía entre 1:100 y 10:1, por ejemplo de 1:20 a 2: ó de 1:10 a 1:1.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el número n del grupo R en las fórmulas (I) y (II) varía entre 12 y 32 (los terminales, es decir, 12 átomos de carbono y 32 átomos de carbono, siendo incluidos en el intervalo).

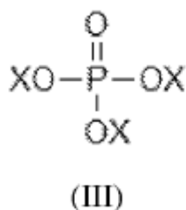
20 El agente de hidrofugación de acuerdo con la presente invención puede permanecer en forma líquida o sólida a temperatura ambiente.

El repelente al agua se puede encontrar en forma disuelta en un disolvente (por ejemplo, alcohol, cetona, éster, éter). Puede estar, alternativamente, presente en forma insoluble, por ejemplo en forma de emulsión.

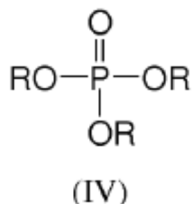
25 De acuerdo con una realización, el agente hidrofobizante está en estado líquido a temperatura ambiente.

De acuerdo con otra realización, el agente hidrofobizante está en estado sólido a temperatura ambiente. Por lo tanto, si es sólido a temperatura ambiente, el agente hidrofobizante se calienta a una temperatura tal para efectuar el cambio de fase de líquido-sólido. El agente hidrofobizante se puede calentar a una temperatura de al menos 30 50°C, por ejemplo al menos 75°C, o entre 50 y 120°C o entre 70 y 100°C. Así de esta forma se obtiene el agente hidrofobizante en forma fundida.

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho agente hidrofobizante comprende una mezcla de compuestos de fórmulas (I) y (II) y el siguiente compuesto de fórmula (III):



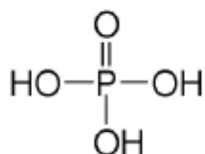
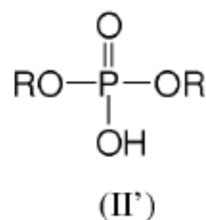
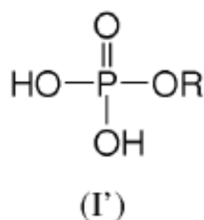
40 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el agente hidrofobizante comprende una mezcla de compuestos de fórmulas (I) y (II), pero no incluye el siguiente compuesto de fórmula (IV):



45 En aún otra realización de la presente invención, dicho agente hidrofobizante consiste en una mezcla de compuestos de fórmula (I), (II) y (III) como se describió anteriormente. Así, según esta forma de realización, dicho agente hidrofobizante no comprende compuestos de fórmula (IV) como se describió anteriormente.

Según una realización, los compuestos (I), (II) y (III) están en su forma ácida.

De acuerdo con esta realización, el grupo X en los compuestos de fórmula (I), (II) y (III) es H, y dichos compuestos tienen las siguientes fórmulas:



5

(III') o ácido fosfórico

10 Según otra forma de realización, los compuestos (I), (II) y (III) están en forma neutralizada, o en otras palabras, en forma de sales de fosfato.

Un catión es capaz de unirse a átomos de oxígeno del compuesto (II), lo que conduce a un compuesto iónico R_2PO_4^- , M^+ , que es insoluble en agua en condiciones estándar de temperatura y presión.

15 Dos cationes son capaces de unirse a átomos de oxígeno del compuesto (I), lo que conduce a un compuesto iónico RPO_4^{2-} , 2M^+ , insoluble en agua en condiciones estándar de temperatura y presión.

20 Tres cationes son capaces de unirse a átomos de oxígeno del compuesto (III), lo que conduce a un compuesto iónico PO_4^{3-} , 3M^+ .

25 Cuando los compuestos constituyentes del agente de hidrofobización según la invención están en forma neutralizada, M representa un catión monovalente, divalente o trivalente. Por ejemplo, M se selecciona del grupo que consiste en el ion potasio, ion sodio, ion litio, ion calcio, ion magnesio o una mezcla de estos iones. M también puede ser una amina un primario, secundario o terciario.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el agente hidrofobizante consiste en, en porcentaje % en peso con respecto al peso total del agente hidrofobizante:

- 30
- de 10 a 50% en peso de los compuestos de fórmula (I) y
 - de 50 a 90% en peso de los compuestos de fórmula (II).

35 De acuerdo con otra realización de la presente invención, dicho agente hidrofobizante consiste en, porcentaje en peso con respecto al peso total del agente hidrofobizante:

- 40
- de 10 a 50% en peso de los compuestos de fórmula (I),
 - de 50 a 90% en peso de los compuestos de fórmula (II) y
 - de 0,01 a 4% en peso de los compuestos de fórmula (III)

45 El agente de hidrofobización según la invención puede obtenerse con los procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el agente se obtiene por reacción de anhídrido fosfórico (P_2O_5) con un alcohol de la fórmula (V):

ROH (V)

en la que R representa C_nH_{2n+1} donde n representa un número entero entre 6 y 40, el grupo C_nH_{2n+1} es ramificado, opcionalmente cíclico, no aromático.

5

De acuerdo con una realización de la invención, el alcohol de fórmula (V) ROH se elige para que sea un alcohol primario lineal con ramificación en la cadena de carbono. Este alcohol del tipo 2-alkil-1-alcánol se conoce con el nombre de alcohol Guerbet.

10

De acuerdo con otra realización de la invención, el alcohol de fórmula (V) ROH se selecciona del grupo que consiste en 2-tetradeciloctadecanol, 2-dodecilhexadecanol, 2-octildodecanol, 2-deciltetradecanol, 2-hexildecánol y 2-butiloctanol.

15

Un objeto de la presente invención se refiere al procedimiento para preparar el agente hidrofobizante de la invención como se describe anteriormente.

Más específicamente, la invención se refiere al procedimiento de preparación de un agente hidrofobizante como se define anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de reacción de anhídrido fosfórico (P_2O_5) con un alcohol de fórmula (V):

20

ROH (V)

25

en la que R representa C_nH_{2n+1} donde n representa un número entero entre 6 y 40, el grupo C_nH_{2n+1} es ramificado, opcionalmente cíclico, no aromático.

El procedimiento para la preparación de un agente hidrofobizante de la invención puede comprender además una etapa adicional de neutralización, es decir, la adición de un agente neutralizante.

30

De acuerdo con una realización de la presente invención, el procedimiento para preparar un agente hidrofobizante comprende una etapa de reacción de anhídrido fosfórico (P_2O_5) con un alcohol de fórmula ROH (V) y otro alcohol de fórmula R'OH (VI) en la que R' representa un grupo C_mH_{2m+1} , lineal o ramificado, donde m varía de 6 a 60.

35

Según esta realización, se obtiene un agente hidrofobizante que comprende una mezcla de:

- compuestos de fórmula (I) y (II) descritos anteriormente, X_2PO_4R , y XPO_4R_2 en donde R representa C_nH_{2n+1} , donde n representa un número entero entre 6 y 40, el grupo C_nH_{2n+1} es ramificado, opcionalmente cíclico, no aromático, y en el que X es H o M,
- compuestos X_2PO_4R' y $HPO_4R'_2$, en donde R' es H o un grupo C_mH_{2m+1} , lineal o ramificado, donde m varía desde 6 hasta 60, y
- compuesto HPO_4RR' , en donde R y R' son tal como se han definido anteriormente.

40

45

Los compuestos anteriormente descritos a continuación, pueden ser neutralizados y, por tanto, hallarse en forma de ácido o (parcialmente o completamente) neutralizados.

50

Otro objeto de la presente invención se refiere al proceso para preparar partículas de material inorgánico con tratamiento superficial que comprende las etapas de:

- a) hacer asequible un agente hidrofobizante para las partículas de material inorgánico de acuerdo con la invención,
- b) poder disponer de partículas de material inorgánico seleccionadas del grupo que consiste en talco, dióxido de titanio, mica, yeso, alúmina, caolín, magnesia, cal, y una mezcla de al menos dos de estos minerales, y
- c) poner en contacto las partículas de material mineral de la etapa b) con el agente hidrofobizante de la etapa a).

55

60

Tal procedimiento es ventajoso porque permite disponer de partículas de material inorgánico tratadas, es decir que tienen una superficie hidrófoba, directamente utilizable en el formulador.

65

En efecto, para disponer de partículas de material inorgánico compatibles con los polímeros hidrófobos (por

ejemplo PE o PP), el formulador debe añadir un agente hidrofobizante en su formulación. Este agente está, en algunos casos, en forma de cera a temperatura ambiente y por lo tanto se debe fundir antes de su uso.

- 5 Disponer de partículas tratadas de material mineral reduce el tiempo de preparación del formulador.
- Según la etapa a) del procedimiento, el agente hidrofobizante de las partículas de material inorgánico se consigue de acuerdo con la invención.
- 10 Según la etapa b) del procedimiento las partículas de material inorgánico se consiguen seleccionadas del grupo que consiste en talco, dióxido de titanio, yeso, negro de carbón, mica, alúmina, caolín, magnesita, cal y una mezcla de al menos dos de estos minerales.
- Estas partículas se pueden encontrar solas o mezcladas con otras partículas de material inorgánico.
- 15 De acuerdo con una realización de la presente invención, dichas partículas de material inorgánico están en forma seca o en polvo, es decir en forma de polvo.
- Por "seco" se quiere decir que las partículas de material inorgánico tienen un contenido total de humedad superficial de menos de 0,5% en peso, por ejemplo menos de 0,2% en peso o menos de 0,1% en peso, con respecto al peso total de las partículas de material inorgánico.
- 20 El término "polvo" tal como se utiliza en la presente invención cubre los polvos minerales sólidos de al menos 90% en peso de material mineral inorgánico, basado en el peso total del polvo.
- 25 De acuerdo con otra realización de la presente invención, dichas partículas de material inorgánico están en forma de una suspensión acuosa, también conocidos como lechadas o lodos ("slurry" en inglés).
- Según la presente invención, el término " suspensión o lechada" significa una suspensión acuosa que comprende sólidos insolubles y opcionalmente al menos un aditivo.
- 30 En el contexto de la presente invención, puede ser necesario someter el material mineral a un proceso de molienda antes de poner en contacto las partículas con el agente de hidrofobización según la etapa c) del procedimiento de la presente invención, con el fin de obtener partículas de material inorgánico de un tamaño deseado. Esta etapa de molienda puede realizarse por medio de cualquier dispositivo de molienda convencional conocido por los expertos en la materia.
- 35 También puede ser necesario secar las partículas de material inorgánico antes de o durante el contacto de las partículas con el agente de hidrofobización según la etapa c) del procedimiento de la presente invención, a fin de obtener partículas en forma de polvo.
- 40 En el contexto de la presente invención, puede ser necesario calentar el agente de hidrofugación con el fin de obtener un agente hidrofobizante en estado fundido, esta etapa de calentamiento se produce antes de la etapa c) de contacto con las partículas de material inorgánico y a una temperatura en relación con la temperatura de cambio de fase del agente hidrofobizante. El agente hidrofobizante se puede calentar a una temperatura de al menos 50°C, por ejemplo al menos 75°C, o entre 50 y 120°C o entre 70 y 100°C. De esta forma se obtiene el agente de hidrofobización en forma fundida.
- 45 Según la etapa c) del procedimiento, las partículas de material inorgánico se ponen en contacto en la etapa b) con el agente hidrofobizante de la etapa a).
- 50 La puesta en contacto de las partículas de material inorgánico con el agente de hidrofugación de acuerdo con la invención conduce a que la superficie de las partículas sea más hidrófoba y así obtener partículas con tratamiento superficial. Las partículas resultantes se pueden entonces utilizar como carga en una variedad de aplicaciones, por ejemplo en composiciones termoplásticas. Tal tratamiento de superficie de partículas resuelve el problema de la incompatibilidad con polímeros hidrófobos (por ejemplo PP y PE) que constituyen las composiciones termoplásticas.
- 55 En el procedimiento de la presente invención, poner en contacto las partículas de material inorgánico con el agente de hidrofobización según la etapa c), se hace por ejemplo mediante la mezcla de las partículas con el agente hidrofobizante. Por "mezcla" tal como se define en la presente invención se entiende cualquier procedimiento convencional de mezcla conocido en la técnica. La mezcla se realiza preferiblemente por agitación continua, de modo que todas las partículas de material inorgánico, de manera uniforme, entran en contacto con el agente hidrofobizante.
- 60 La puesta en contacto de las partículas y el agente de hidrofobización de acuerdo con la etapa c) puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura más alta que la temperatura ambiente.
- 65

5 Por ejemplo, la etapa c) puede tener lugar con una temperatura controlada, de modo que el agente hidrofobizante está en forma sea líquida o fundida. La temperatura de contacto las partículas con el agente hidrofobizante de la invención resulta del cizallamiento del dispositivo de mezcla utilizado o, alternativamente, de una fuente externa, o una combinación de ambos.

Otro objeto de la presente invención se refiere a las partículas de materia mineral con tratamiento superficial obtenidas con el procedimiento de la invención.

10 Otro objeto de la presente invención consiste además de una composición homogénea que comprende un agente hidrofobizante de las partículas de material inorgánico de acuerdo con la invención, las partículas de material inorgánico se seleccionan entre el grupo que consiste en talco, dióxido de titanio, mica, alúmina, yeso, caolín, magnesia, cal, y una mezcla de al menos dos de estas sustancias minerales y al menos otro componente, por ejemplo de resina polimérica.

15 Otro objeto de la presente invención además consiste en una composición homogénea que comprende partículas de materia mineral con tratamiento superficial de acuerdo con la presente invención, y al menos otro componente, por ejemplo resina polimérica.

20 De acuerdo con una realización de la invención, la composición homogénea de acuerdo con la invención comprende:

- de 50 a 99%, por ejemplo 60 a 99% en peso de partículas de material inorgánico tratadas, y
- 25 - de 1 a 50%, por ejemplo 1 a 40% en peso de la resina polimérica.

Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de un agente de hidrofobización de partículas de material inorgánico de acuerdo con la invención para el tratamiento de la superficie de las partículas de material inorgánico.

30

EJEMPLOS

Ejemplo 1

35 Este ejemplo está destinado a ilustrar la preparación de ocho agentes de hidrofobización por reacción de anhídrido fosfórico con un alcohol de la cadena alquilo de tipo lineal (fuera de la invención) o de la cadena de alquilo de tipo ramificada (invención), las cadenas de alquilo no son cíclicos ni aromáticas.

40 La reacción proporciona una mezcla de compuestos de fosfato mono-éster y di-éster.

Un ejemplo de la preparación de un agente de hidrofobización según la invención, consiste en una mezcla de compuestos de fórmula (I) y (II) en la que R representa una cadena de alquilo 2-tetradeciloctadecanil.

45 Se colocan 200 g de Isofol® 32 (de SASOL) en un vaso de precipitados de 400 ml equipado con una barra magnética de agitación.

Se calienta el contenido a 70°C.

50 Con una espátula se añaden gradualmente durante 1 hora, 30,4 g de anhídrido fosfórico (P₂O₅). La temperatura se mantiene entre 70 y 80°C durante esta etapa de adición.

Los contenidos de cocinan bajo agitación durante 4 horas a una temperatura de aproximadamente 65°C hasta que todos los granos de P₂O₅ hayan desaparecido.

55 Se obtiene un líquido marrón homogéneo.

El porcentaje en peso de monoésteres fosfóricos, diésteres fosfóricos, y ácido fosfórico, así como la relación molar monoéster:diéster fosfórico del agente hidrofobizante obtenido de este modo, se determina mediante ensayo utilizando un potenciómetro (DL20 de Mettler).

60

Primero se realiza la preparación de la muestra.

65 Se añaden 3 g del agente hidrofobizante bajo agitación magnética a una mezcla calentada de disolventes (50°C <T <60°C) que consiste en 50 ml de metil etil cetona (MEC) y 70 ml de isopropanol. Durante el ensayo, se añaden 30 ml de agua doblemente des ionizada, calentada a 60°C.

ES 2 617 602 T3

El ensayo se realiza usando 0,1 N de hidróxido de sodio. Durante el ensayo, la muestra se agita en el potenciómetro a una temperatura de entre 50°C y 60°C utilizando una placa caliente.

Se obtienen dos puntos equivalentes correspondientes a dos volúmenes V1 y V2*.

5

A continuación se añade una solución de 0,1 N ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH de 10,6.

Por último se añaden 15 ml de una solución de CaCl₂ al 10%.

10

Se realiza un ensayo utilizando 0,1 N de sosa. Se obtiene un punto equivalente correspondiente al volumen V3.

Los porcentajes en peso de monoésteres fosfóricos, diésteres fosfóricos y ácido fosfórico en el producto obtenido se pueden determinar usando las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ monoéster} = \frac{(V2 - V3) M_{\text{mono}} T}{1000 \text{ pe}}$$

$$\% \text{ diéster} = \frac{(V1 - V2) M_{\text{di}} T}{1000 \text{ pe}}$$

$$\% \text{ H}_3\text{PO}_4 = \frac{V3 M_{\text{h}} T}{1000 \text{ pe}}$$

15

En las que:

20

T: título de solución de hidróxido de sodio 0,1 N

V1 y V3: propuestos para el ensayo

V2 = V2 * (propuestos para el ensayo) -V

V: determinado por el ensayo de la mezcla de disolventes con 0,1 N de hidróxido de sodio

pe: muestra del ensayo en g

25

MMono: peso molecular de monoéster

Mdi: peso molecular de diéster

Mh: peso molecular de ácido fosfórico (98 g/mol)

Las características de los agentes de hidrofobización así preparados se presentan a continuación en la tabla 1:

30

Tabla 1

Ensayos	1-1	1-2	1-3	1-4
	HI	INV	HI	HI
n	12	12	16-18	16-18
Estructura C _n H _{2n}	lineal	ramificado	lineal	lineal hidroxilizado
% monoéster	13,2	19,4	23,2	24
% diéster	86,6	80,4	76,2	74
% H ₃ PO ₄	0,2	0,2	0,6	2
Proporción mono molar: diéster	1 : 4	1 : 4	1 : 2	1 : 2
Ensayos	1-5	1-6	1-7	1-8

	INV	HI	INV	INV
n	20	28	28	32
Estructura C _n H _{2n}	ramificado	lineal	ramificado	ramificado
% monoéster	18,2	37,3	19,7	19,5
% diéster	81,8	61,1	80,3	80,6
% H ₃ PO ₄	nd	1,6	nd	nd
Proporción mono molar: diéster	1 : 2,4	1 : 14	1 : 14	1 : 2,3
nd: no detectable Ensayo 1-2: R representa 2-butiloctanilo Ensayo 1-5: R representa 2-octildodecanilo Ensayo 1-7: R representa 2-dodecilhexadecanilo Ensayo 1-8: R representa 2-tetradeciloctadecanilo				

Ejemplo 2

5 Este ejemplo, que está fuera del ámbito de la invención, se usa para ilustrar la preparación de partículas de CaCO₃ con tratamiento en su superficie por medio de un agente hidrofobizante como se describe en los ensayos 1-1 y 1-2 del ejemplo 1 anterior.

Más específicamente, un mezclador comercial Guedu, de tipo 4,5NO se precalienta a 80°C.

10 Se añaden 1,000 g de CaCO₃ (de Millicarb® Omya, d₅₀ = 3 µm) a la mezcladora. A continuación, se ponen en contacto, agitando suavemente, 11,4 g del agente de hidrofobización según el ensayo 1-1 (HI) o bien según el ensayo 1-2 (INV) en la mezcladora con partículas CaCO₃. Si es necesario, el agente hidrofobizante se funde previamente a 70°C antes de ser añadido a la mezcladora.

15 La mezcla se realiza durante 15 minutos con agitación al mínimo.

Se obtienen partículas de CaCO₃ con tratamiento de superficie.

20

Ejemplo 3

25 Este ejemplo, que está fuera del ámbito de la invención, es usa para ilustrar la preparación de gránulos de una composición termoplástica, a partir de partículas de carbonato de calcio y en presencia de agentes hidrofobizantes de acuerdo a las ensayos 1-de 1-1 al 1-8 del ejemplo 1 anterior.

Se introduce la siguiente mezcla en un recipiente de un mezclador de tipo Guedu 4,5NO precalentado a 140°C.

- 30
- 875 g de partículas de CaCO₃ (de Millicarb® Omya, d₅₀ = 3 µm)
 - 10 g del agente de hidrofobización de acuerdo con los ensayos del 1-1 al 1-8 y
 - 115 g de una resina polimérica compuesta de 49,5% en peso de Vestoplast™ 508 (de HÜLS), 49,5% en peso Vestoplast™ 408 (de HÜLS), 0,5% en peso de Irganox™ (estabilizador de calor de Ciba) y 0,5% en peso de Tinuvin.

35 La mezcla se lleva a cabo a una temperatura de 140°C y a velocidad máxima (se ajusta la velocidad en la posición H, en nivel oscila de A a H con siendo H el máximo). La mezcla se mantiene durante 18 minutos.

En una segunda etapa, la mezcla, ajustada a baja velocidad (en posición A) se mantiene durante 2 minutos.

40 El tiempo total de mezcla es de 20 minutos.

La pasta así obtenida se extiende sobre una placa caliente.

ES 2 617 602 T3

A continuación se transforma en forma de gránulos (o agregados o bolitas) por medio de un cuchillo y se deja reposar durante 15 horas antes de medir el índice de fusión (MFI por sus siglas en inglés de *Melt Flow Index*).

- 5 El índice de fusión de los gránulos de la composición termoplástica se mide según el estándar ASTM D 1238 mediante la introducción de los gránulos en el sifón un plastómetro de tipo comercial ZWICK 4105. Se corresponde con la cantidad de la composición termoplástica en forma de gránulos, expresada en gramos por 10 minutos, que fluye a una temperatura de 150°C (incluida en el intervalo limitado por las temperaturas de reblandecimiento y transformación) bajo una carga estandarizada (5 kg en este caso) a través de un troquel de diámetro determinado (alrededor de 2,1 mm) durante 10 minutos.
- 10

Tabla 2

Ensayos	3-1	3-2	3-3	3-4
	HI	INV	HI	HI
n	12	12	16-18	16-18
Estructura C _n H _{2n}	lineal	ramificado	lineal	lineal hidroxilizado
MFI (150°C - 5 kg)	2,08	6,9	2,13	3,19
Ensayos	3-5	3-6	3-7	3-8
	INV	HI	INV	INV
n	20	28	28	32
Estructura C _n H _{2n}	ramificado	lineal	ramificado	ramificado
MFI (150°C - 5 kg)	9,64	8,68	9,49	11,37

15

Ejemplo 4

20 Este ejemplo, el cual queda fuera del ámbito de la invención, se utiliza para ilustrar la preparación de gránulos de una composición termoplástica, a partir de partículas de carbonato de calcio con tratamiento superficial por medio de un agente hidrofobizante obtenidos de acuerdo con el ejemplo 2.

Se introduce la siguiente mezcla en un recipiente de un mezclador de tipo Guedu 4,5NO precalentado a 140°C.

25

- 885 g de partículas de CaCO₃ (de Millicarb® Omya, d₅₀ = 3 µm) con tratamiento superficial según el ejemplo 2 y
- 115 g de una resina polimérica compuesta de 49,5% en peso de Vestoplast™ 508 (de HÜLS), 49,5% en peso de Vestoplast™ 408 (de HÜLS), 0,5% en peso de Irganox™ (estabilizador de calor de Ciba) y 0,5% en peso de Tinuvin.

30

El IMF se mide aquí bajo 5 kg a 150°C.

35

Tabla 3

Ensayos	4-1	4-2	4-3
	HI	INV	INV

ES 2 617 602 T3

n	12	12	20
Estructura C _n H _{2n}	lineal	ramificado	ramificado

Ejemplo 5

5 Este ejemplo está destinado a ilustrar la preparación, de acuerdo con la invención, de partículas de dióxido de titanio con tratamiento de superficie por medio de un agente hidrofobizante, como el que se describe en los ensayos de 1-6 y 1-7 del ejemplo 1 anterior.

10 Más específicamente, un mezclador de tipo Vorwerk se precalienta a 100°C. Se añaden 500 g de TiO₂ (Kronos® 2220) a la mezcladora. A continuación, se ponen en contacto, agitando suavemente, 7,14 g del agente de hidrofobización de acuerdo con el ensayo 1-6 (HI) o el ensayo 1-7 (INV) en el mezclador con partículas TiO₂. Si es necesario, el agente hidrofobizante se funde previamente a 70°C antes de añadirlo a la mezcladora.

La mezcla se prepara durante 15 minutos con una agitación mínima.

15 Se obtienen partículas de TiO₂ con tratamiento superficial.

Ejemplo 6

20 Este ejemplo está destinado a ilustrar la preparación de acuerdo con la invención de gránulos de una composición termoplástica de partículas de TiO₂ con tratamiento en superficie por medio de un agente hidrofobizante obtenidos de acuerdo con el ejemplo 5.

La siguiente mezcla se introduce en un mezclador RMC Guittard precalentado a 170°C:

- 25
- 284 g de partículas de TiO₂ con tratamiento superficial de acuerdo con el ejemplo 5 y
 - 116 g de una resina polimérica que consiste en 110,4 g de un polietileno de baja densidad (de Repsol),
 - 30 - 3,2 g de estearato de zinc y 2,4 g de un antioxidante.

La mezcla se mantiene durante 20 minutos a 160°C (con agitación lenta durante 5 minutos y luego con agitación rápida durante 15 minutos).

35 El IMF se mide aquí bajo 5 kg a 190°C.

Tabla 4

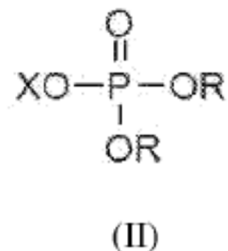
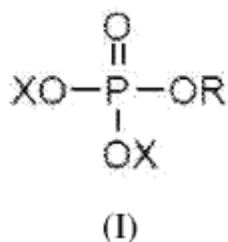
40

Ensayos	6-1	6-2
	HI	INV
n	28	28
Estructura C _n H _{2n}	lineal	ramificado
MFI (150°C - 5 kg)	16,0	17,0

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para preparar partículas de materia mineral con tratamiento superficial que comprende las etapas que consisten en:

a) hacer asequible un agente hidrofobizante para las partículas de materia mineral que comprende una mezcla de los compuestos de fórmula (I) y (II):



10

en las que:

15

R representa $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ donde n es un número entero que varía entre 6 y 40, el grupo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ es ramificado, opcionalmente cíclico, no aromático,

X representa H o M, y

20

M representa un catión monovalente, divalente o trivalente,

b) poder disponer de partículas de material inorgánico seleccionadas del grupo que consiste en talco, dióxido de titanio, yeso, mica, alúmina, caolín, magnesita, cal, y una mezcla de al menos dos de estos minerales, y

25

c) poner en contacto las partículas de material mineral de la etapa b) con el agente hidrofobizante de la etapa a).

30

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de hidrofobización es tal que la relación molar entre el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (II) varía entre 1:100 y 10:1.

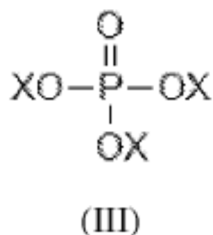
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente de hidrofobización es tal que el número n del grupo R en las fórmulas (I) y (II) varía desde 12 hasta 32.

35

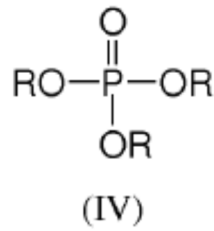
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de hidrofobización es tal que R se selecciona del grupo que consiste en 2-butiloctanilo, 2-hexildecánilo, 2-octildodecanilo, 2-deciltetradecanilo, 2-dodecilhexadecanilo y 2-tetradeciloctadecanilo.

40

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de hidrofobización comprende además un compuesto de fórmula (III):

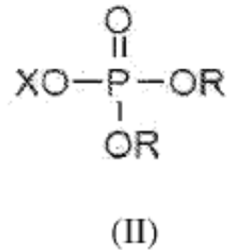
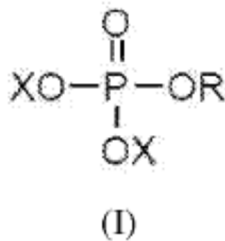


6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de hidrofobización no comprende un compuesto de fórmula (IV):



5 7. Partículas de materia mineral con tratamiento superficial obtenidas por medio del procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, las partículas de materia mineral se seleccionan del grupo que consiste en talco, dióxido de titanio, yeso, mica, alúmina, caolín, magnesia, cal y una mezcla de al menos dos de estos minerales.

8. Uso de un agente de hidrofobización para partículas de materia mineral que comprende una mezcla de los compuestos de fórmulas (I) y (II):



10 en las que:

R representa $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ donde n es un número entero que varía entre 6 y 40, el grupo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ es ramificado, opcionalmente cíclico, no aromático,

15 X representa H o M, y

M representa un catión monovalente, divalente o trivalente, para el tratamiento superficial de las partículas de materia mineral.

20 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el agente de hidrofobización es tal que el número n del grupo R en las fórmulas (I) y (II) varía desde 12 hasta 32.

25 10. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en el que el agente de hidrofobización es tal que R se selecciona en el grupo que consiste en 2-butiloctanilo, 2-hexildecenilo, 2-octildodecanilo, 2-deciltetradecanilo, 2-dodecilhexadecanilo y 2-tetradeciloctadecanilo.