

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 445**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/36** (2006.01)

**C09C 3/12** (2006.01)

**C08K 9/06** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2005 PCT/JP2005/011531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2006 WO06001330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2005 E 05753028 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 1760116**

54 Título: **Pigmentos de dióxido de titanio, proceso para la producción de los mismos, y composiciones de resina que contienen los pigmentos**

30 Prioridad:

**24.06.2004 JP 2004186188**

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

**03.11.2017**

73 Titular/es:

**ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. (100.0%)  
3-15, EDOBORI 1-CHOME, NISHI-KU, Osaka-shi  
Osaka 550-0002, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAHASHI, HIDEO;  
SHIMOJOH, MASAKI;  
AKAMATSU, TOSHIHIKO y  
IRIYAMA, KEISUKE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 640 445 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 de dióxido de titanio, proceso para la producción de los mismos, y composiciones de resina que contienen los pigmentos

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio apropiado para su uso en composiciones de resina plástica.

**Técnica anterior**

10 Las resinas plásticas incluyen una amplia variedad de resinas, por ejemplo, resinas de uso general tales como resinas de poliolefina, resinas de cloruro de polivinilo, resinas de ABS, resinas de poliestireno y resinas metacrílicas, resinas plásticas de ingeniería tales como resinas de policarbonato, resinas de tereftalato de polietileno y resinas de poliamida, y similares. Se moldean en láminas, películas, laminados, artículos fundidos, etc. según sus características y se utilizan en diversos campos. Se requiere que muchas de las composiciones que usan estas resinas plásticas tengan propiedades de ocultación, y normalmente contienen pigmentos de dióxido de titanio con alto índice de refracción para la luz visible.

15 Sin embargo, la superficie de los pigmentos de dióxido de titanio tiene una alta actividad catalítica, y las composiciones de resina plástica que los contienen son bajas en resistencia a la luz y resistencia a la intemperie y son aptas para mostrar deterioro o decoloración con el lapso de tiempo. Además, cuando los pigmentos de dióxido de titanio se mezclan en composiciones de resina y las composiciones se procesan a altas temperaturas, a veces ocurren imperfecciones de la superficie generalmente denominadas formación de ampollas (burbujeo) o poros que dañan seriamente el valor comercial de las composiciones de resina. Se considera que tales imperfecciones superficiales son causadas por el agua volatilizada a partir de los pigmentos de dióxido de titanio.

20 Entre las resinas plásticas, las resinas plásticas de ingeniería tienen características de excelente resistencia al impacto, resistencia al calor, características eléctricas y transparencia y alta precisión de trabajo, pero muchas de ellas tienen alta temperatura de fusión y deben ser trabajadas a temperaturas superiores a las temperaturas de las resinas de uso general, dando lugar a veces a las imperfecciones superficiales mencionadas anteriormente. En el caso de las resinas plásticas de ingeniería, las imperfecciones de la superficie son propensas a aparecer como patrones de rayas blancas en la superficie de artículos moldeados por inyección, que a veces se denominan vetas de plata. Las resinas plásticas de ingeniería tienen el problema adicional de que se produce la reacción de hidrólisis de las resinas debido al agua volatilizada, lo que hace que la reducción en el peso molecular de las resinas dañe la resistencia. Hay otro problema, algunos tipos de resinas tales como resinas de policarbonato tienden a descolorarse al tono de color amarillento a altas temperaturas.

25 Para evitar la aparición de tales fenómenos, por ejemplo, se conoce el recubrimiento de un hidrolizado de un compuesto de silano orgánico en la superficie de un pigmento de dióxido de titanio utilizado para composiciones de resina plástica de propósito general, particularmente, composiciones de resina de poliolefina (Documento Patente 1). De acuerdo con esta tecnología, el pigmento de dióxido de titanio se hace hidrófobo por recubrimiento con el hidrolizado para inhibir la adsorción de agua, reduciendo así la cantidad de agua volatilizada e inhibiendo la formación de imperfecciones superficiales.

30 Además, en cuanto al pigmento de dióxido de titanio que se mezcla en composiciones de resina de policarbonato y composiciones de resina de tereftalato de polietileno, se conoce el recubrimiento del pigmento de dióxido de titanio con un óxido hidratado tal como sílice hidratada o alúmina hidratada, luego con un polisiloxano reactivo y además con un compuesto organometálico tal como un compuesto de organosilicio (Documento Patente 2).

35 Con el fin de producir partículas de dióxido de titanio que tienen un recubrimiento de sílice amorfa densa a una temperatura moderada y a una velocidad aceptable, se ha propuesto un proceso que comprende las etapas de (a) formar una suspensión acuosa de las partículas de dióxido de titanio, (b) depositar un recubrimiento de sílice amorfa densa sobre dichas partículas de dióxido de titanio mediante la adición de un ácido a una solución de un silicato a un pH de 8 a 11 bajo vibraciones ultrasónicas y (c) recubrir además las partículas de dióxido de titanio con un recubrimiento orgánico externo al recubrimiento de sílice amorfa densa (Documento Patente 3).

Documento Patente 1: JP-A-10-324817

Documento Patente 2: JP-A-9-3211

50 Documento Patente 3: EP 0 595 471 A2

La tecnología del Documento Patente 1 da un alto efecto para inhibir la ocurrencia de imperfecciones superficiales, pero es insuficiente para reducir la actividad catalítica del pigmento de dióxido de titanio para mejorar la resistencia a la luz y la resistencia a la intemperie.

El pigmento de dióxido de titanio descrito en el Documento Patente 2 muestra un efecto excelente para inhibir la

hidrólisis o para dar una resistencia a la decoloración térmica de la composición de resina plástica de ingeniería, pero es insuficiente para inhibir la formación de vetas de plata.

### **Divulgación de la invención**

#### **Problema que debe ser resuelto por la invención**

5 La presente invención proporciona un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica que son excelentes en cuanto a dispersabilidad, resistencia a la luz y resistencia a la intemperie y en las que apenas se forman imperfecciones superficiales. En particular, la invención proporciona un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio adecuado para composiciones de resina plástica de uso general que pueden lograr excelente dispersabilidad y resistencia a la formación de ampollas incluso cuando se mezclan en una  
10 alta concentración y un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio conveniente para las composiciones de resina plástica de ingeniería que pueden alcanzar excelentes dispersabilidad y resistencia a la formación de ampollas, inhibición de la reducción en peso molecular, y resistencia a la decoloración térmica en los altos niveles. La invención está definida por las reivindicaciones.

#### **Medios para resolver el problema**

15 Como resultado de una investigación intensiva llevada a cabo por los inventores, se ha descubierto que las partículas de dióxido de titanio, cuya superficie está recubierta sólo con sílice hidratada como un compuesto inorgánico en forma de una capa densa y se recubre adicionalmente con un compuesto orgánico sin proporcionar una capa intermedia entre el recubrimiento de sílice hidratada y el recubrimiento de compuesto orgánico, pueden proporcionar una excelente resistencia a la luz y resistencia a la intemperie, y son excelentes en dispersabilidad  
20 cuando se mezclan en una composición de resina para proporcionar una composición de resina plástica que no tiene imperfecciones superficiales. Así, se ha logrado la presente invención.

En otras palabras, la presente invención se refiere a un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica, comprendiendo el proceso las etapas de:

25 (a) dispersar partículas de dióxido de titanio en agua para obtener una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio, en la que la concentración de materia sólida de partículas de dióxido de titanio en la suspensión acuosa es 50-800 g/litro;

30 (b) añadir silicato a la suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio y entonces neutralizar la suspensión acuosa con un compuesto ácido durante un período de 30 minutos o más para formar a recubrimiento de sílice hidratada en la superficie de las partículas de óxido de titanio, en la que el pH de neutralización está en el intervalo de 4-7,5 y la temperatura de la suspensión acuosa durante la neutralización es al menos 80°C; y

(c) formar un recubrimiento de compuesto orgánico en la superficie del recubrimiento de sílice hidratada de las partículas de dióxido de titanio, en la que la formación del recubrimiento de compuesto orgánico comprende las etapas de:

35 (i) separar en sólido-líquido las partículas de dióxido de titanio que tienen un recubrimiento de sílice hidratada en su superficie de la suspensión acuosa, secar las partículas de dióxido de titanio separadas así obtenidas, y poner en contacto las partículas de dióxido de titanio secas con el compuesto orgánico en una fase gaseosa para formar el recubrimiento de compuesto orgánico, o

(ii) poner en contacto las partículas de dióxido de titanio que tienen un recubrimiento de sílice hidratada en su superficie con el compuesto orgánico en la suspensión acuosa.

#### **40 Ventajas de la invención**

Una composición que no tiene sustancialmente imperfecciones superficiales y excelente en dispersabilidad, resistencia a la luz y resistencia a la intemperie se puede obtener utilizando el pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica producido por el proceso de la presente invención.

45 En particular, incluso cuando el pigmento de dióxido de titanio producido por el proceso de la presente invención se mezcla en una alta concentración, se puede obtener una composición de resina que no tiene sustancialmente imperfecciones superficiales tales como formación de ampollas y rayas y que tiene una alta resistencia. Además, el pigmento de dióxido de titanio tiene el efecto de no provocar sustancialmente ninguna decoloración térmica para algunos tipos de resinas tales como resinas de policarbonato.

#### **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

50 La presente invención se refiere a un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica que comprenden partículas de dióxido de titanio y un recubrimiento de sílice hidratada densa en la superficie de las partículas de dióxido de titanio y un recubrimiento de compuesto orgánico en el recubrimiento de sílice hidratada sin ninguna capa intermedia entre el recubrimiento de sílice hidratada y el recubrimiento de

compuesto orgánico. Como se ha mencionado anteriormente, el pigmento de dióxido de titanio tiene una elevada actividad catalítica superficial, y para mejorar la resistencia a la luz y la resistencia a la intemperie del pigmento de dióxido de titanio, es conocido recubrir sobre la superficie un compuesto inorgánico, por ejemplo, un óxido hidratado (o un óxido de hidrato o un hidróxido) tal como sílice o alúmina o un óxido anhidro. Sin embargo, el óxido hidratado libera agua cristalina a altas temperaturas, y se considera que el agua cristalina liberada se volatiliza para causar la formación de imperfecciones superficiales. Por lo tanto, el óxido hidratado no puede ser recubierto en una gran cantidad, y no se puede lograr simultáneamente la inhibición de la formación de imperfecciones de la superficie y la mejora de la resistencia a la luz y la resistencia a la intemperie. El pigmento de dióxido de Litanio recubierto con un óxido anhidro se obtiene usualmente recubriendo un óxido hidratado, seguido de calcinación a altas temperaturas, y por lo tanto las partículas del pigmento se sinterizan para dar lugar a un serio deterioro de la dispersabilidad. Se considera que la sílice hidratada densa utilizada en la presente invención apenas libera agua cristalina aunque es un óxido hidratado, y además tiene un alto efecto en la disminución de la actividad catalítica del pigmento de dióxido de titanio. Por otra parte, un recubrimiento de sílice tiende a disminuir la afinidad por las resinas plásticas independientemente de si el recubrimiento es denso, poroso, hidratado o anhidro. Por lo tanto, en la presente invención, la afinidad se mejora recubriendo un compuesto orgánico para impartir una excelente dispersabilidad.

En la presente invención, es importante utilizar solamente sílice hidratada densa como compuesto inorgánico recubierto sobre las partículas de dióxido de titanio. Cuando se recubre alúmina hidratada, óxido de zirconio hidratado, óxido de titanio hidratado, óxido de estaño hidratado u óxido de antimonio hidratado, o estos se recubren en combinación con la sílice hidratada densa, o la sílice hidratada porosa se recubre sola para impartir resistencia a la luz y resistencia a la intemperie, la cantidad de agua volatilizada no puede ser reducida y el efecto de la presente invención difícilmente puede ser obtenido. La cantidad de recubrimiento de la sílice hidratada densa está preferiblemente en el intervalo de 0,5-6% en peso en términos de  $\text{SiO}_2$  en base a la cantidad de partículas de dióxido de titanio. Si la cantidad de recubrimiento de la sílice hidratada densa es menor que el intervalo anterior, difícilmente se puede obtener la deseada resistencia a la luz y resistencia a la intemperie, y cuando se mezcla en resina de policarbonato, difícilmente se puede obtener resistencia a la decoloración. Si la cantidad de recubrimiento es mayor que el intervalo anterior, el contenido de agua cristalina es demasiado alto, y la cantidad de agua volatilizada difícilmente puede ser reducida. El intervalo más preferido de la cantidad de recubrimiento es 1-3% en peso.

Los compuestos orgánicos utilizados en el proceso de producción de la presente invención son preferentemente polioles, compuestos de organosilicio, alcanolaminas o derivados de los mismos, ácidos grasos superiores o sales de metal de los mismos, hidrocarburos superiores o derivados de los mismos y similares. Son más preferidos los polioles y/o compuestos de organosilicio. Éstos pueden revestirse solo o dos o más de ellos pueden estar recubiertos o laminados. La cantidad de recubrimiento del compuesto orgánico está preferiblemente en el intervalo de 0,5-5% en peso en base a las partículas de dióxido de titanio. Si la cantidad de recubrimiento es menor que el intervalo anterior, el pigmento de dióxido de titanio no se puede hacer suficientemente hidrófobo, y la afinidad con la resina es inferior. Por lo tanto, los efectos deseados difícilmente pueden ser obtenidos. Si la cantidad de recubrimiento es superior al intervalo anterior, no se pueden obtener otros efectos, y el compuesto orgánico se libera a veces del pigmento de dióxido de titanio y se purga a la superficie de la composición de resina. La cantidad de recubrimiento más preferida está en el intervalo de 0,5-4% en peso.

Estos compuestos orgánicos pueden seleccionarse opcionalmente dependiendo del tipo de resinas plásticas utilizadas. Particularmente, los polioles son pequeños en la selectividad de la resina, y se pueden usar en una amplia gama, y son preferentes. Por otra parte, los polioles tienen también el efecto de reducir la adsorción de agua hasta cierto punto. La realización más preferida para usar polioli es un pigmento de dióxido de titanio sobre el cual la sílice hidratada densa es recubierta en una cantidad de 1-3% en peso y el polioli es recubierto en una cantidad de 0,5-2% en peso. Como una indicación que muestra la cantidad de agua volatilizada a altas temperaturas, cuando se expresa, por ejemplo, por la diferencia en el contenido de agua de Karl Fischer a temperaturas de 100°C y 300°C, es como máximo de 2500 ppm en este pigmento de dióxido de titanio.

Por otra parte, el compuesto de organosilicio puede hacer que el pigmento de dióxido de titanio sea altamente hidrófobo y puede inhibir la adsorción de agua para reducir drásticamente la cantidad de agua volatilizada. Así, es uno de los compuestos orgánicos preferidos. La realización más preferida de usar un compuesto de organosilicio es un pigmento de dióxido de titanio recubierto con una cantidad de 1-3% en peso y el compuesto de organosilicio en una cantidad de 0,5-2% en peso. La diferencia en el contenido de agua de Karl Fischer a temperaturas de 100 ° C y 300°C es como máximo 2000 ppm en esta realización.

El pigmento de dióxido de titanio producido por el proceso de la presente invención es excelente también en dispersabilidad. Cuando se evalúa por el siguiente método de evaluación de dispersabilidad, tiene una dispersabilidad de 40 kg/cm<sup>2</sup> o menos. Particularmente, el compuesto de organosilicio tiene un alto efecto para mejorar la dispersabilidad, y se obtiene una dispersabilidad de 30 kg/cm<sup>2</sup> o menos en la realización anterior donde se usa el compuesto de organosilicio.

(Método de evaluación de la dispersabilidad)

500 g de un pigmento de dióxido de titanio, 500 g de una resina de polietileno refrigerada y molida (SUMIKASEN L-705 fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y 20 g de estearato de cinc se mezclan durante 5 minutos con un

mezclador de zumo. La mezcla resultante se extruye en estado fundido durante 1 hora usando un extrusor de doble husillo Labo plastmill, ajustando la temperatura de la resina a 280 ° C y proporcionando un tamiz de malla 1450 en el lado de descarga. Se miden las presiones de resina en el momento del inicio de la extrusión y después de la extrusión durante 1 hora, y la diferencia entre las presiones de resina se toma como un valor de dispersabilidad.

- 5 Los Ejemplos de los polioles utilizados en el proceso de producción de la presente invención son trimetilolpropano, trimetiloletano, ditrimetilolpropano, etoxilato de trimetilolpropano, pentaeritrol, etc., y trimetilolpropano y trimetiloletano.

Los ejemplos del compuesto de organosilicio utilizado en el proceso de producción de la presente invención son organosilanos, organopolisiloxanos, organosilazanos, etc.

- 10 Como los organosilanos, se puede hacer mención a, por ejemplo, (a) aminosilanos (tales como aminopropiltriethoxisilano, N-β(aminoetil)γ-aminopropiltriethoxisilano y N-fenil- γ -aminopropiltriethoxisilano), (b) epoxisilanos (tales como γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano y β-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano), metacrilisilanos (tal como γ- (metacriloliloxipropil)trimetoxisilano), (d) vinilsilanos (tales como viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano), (e) mercaptosilanos (tales como 3-mercaptopropiltrimetoxisilano), (f) cloroalquilsilanos (tales como 3-cloropropiltriethoxisilano), (g) alquilsilanos (tales como n-butiltriethoxisilano, isobutiltriethoxisilano, hexiltriethoxisilano, hexiltriethoxisilano, hexilmetildimetoxisilano, hexilmetildietoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, octiltriethoxisilano, octiltriethoxisilano, y deciltriethoxisilano), (h) fenilsilanos (tales como feniltriethoxisilano), (i) fluoroalquilsilanos (tales como trifluoropropiltriethoxisilano y tridecafluorooctiltriethoxisilano), y similares, o hidrolizados de los mismos.

- 20 Como organopolisiloxanos, se pueden citar, por ejemplo, (a) polisiloxanos de tipo lineales (tales como dimetilpolisiloxano, metil hidrógeno polisiloxano, metilmetoxipolisiloxano y metilfenilpolisiloxano), (b) polisiloxanos modificados (tales como dimetilpolisiloxanodiol, dimetilpolisiloxanodihidrógeno, polisiloxanos modificados con amino en ambos extremos o cadena lateral, polisiloxanos modificados con epoxi en ambos extremos o en un extremo, de cadena lateral, polisiloxanos modificados con metacrilato en un extremo o ambos extremos, polisiloxanos modificados con carboxilo en ambos extremos o cadena lateral, polisiloxanos modificados con carbinol en un extremo o ambos extremos, de cadena lateral, polisiloxanos modificados con fenol en ambos extremos, polisiloxanos modificados con mercapto en ambos extremos o de cadena lateral, polisiloxanos modificados con poliéter de cadena lateral o en ambos extremos, polisiloxanos modificados con alquilo de cadena lateral, polisiloxanos modificados con metilestirilo de cadena lateral, polisiloxanos modificados con éster de carboxilato superior de cadena lateral, polisiloxanos modificados con fluoroalquilo de cadena lateral, polisiloxanos modificados con alquilcarbinol de cadena lateral, polisiloxanos modificados con carbinol de ambos extremos o cadena lateral ) y similares o copolímeros de los mismos

Además, los organosilazanos incluyen, por ejemplo, hexametilsilazano y hexametilciclotrisilazano.

- 35 De los compuestos de organosilicio anteriores, son más preferidos aquellos que tienen un grupo funcional hidrofóbico tal como el grupo metacrilato (-OCOC(CH<sub>3</sub>)<sup>-</sup>CH<sub>2</sub>), grupo vinilo (-CH = CH<sub>2</sub>), grupo alquilo (-R), grupo arilo (-Ph, -Ar; etc.), grupo de éster de carboxilato (-OCOR), grupo acilo (-COR), grupo poliéter (- (R<sup>1</sup>O)<sub>n</sub> (R<sup>2</sup>O)<sub>m</sub>R<sup>3</sup>), o un grupo que contiene flúor -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub>, etc.), y se prefieren además organosilanos y organopolisiloxanos que poseen un grupo funcional hidrofóbico

- 40 Especialmente cuando el pigmento de dióxido de titanio se mezcla en resinas plásticas de uso general como las resinas plásticas, el compuesto de organosilicio es preferiblemente un alquilsilano que tiene 4-10 átomos de carbono o un hidrolizado del mismo y/o dimetilpolisiloxano. Además, cuando el pigmento de dióxido de titanio se mezcla en resinas plásticas de ingeniería como resinas plásticas, el compuesto de organosilicio es además preferiblemente al menos un compuesto seleccionado de un alquilsilano que tiene 4-10 átomos de carbono, un hidrolizado del mismo, dimetilpolisiloxano y metil hidrógeno polisiloxano. Cuando se utiliza un alquilsilano que contiene un grupo alquilo que tiene el mayor número de carbonos de 6 (grupo hexilo), el pigmento de dióxido de titanio resultante es más excelente en dispersabilidad y resistencia al calor. Los hidrolizados de organosilanos son aquellos en los que el grupo hidrolizable de los organosilanos se hidroliza para convertirse en silanol y aquellos en los que los silanoles se polimerizan por condensación para convertirse en un dímero, oligómero o polímero.

- 50 Cuando el pigmento de dióxido de titanio producido por el proceso de la presente invención se mezcla en particularmente resinas de policarbonato entre resinas plásticas de ingeniería, se prefiere utilizar metil hidrógeno polisiloxano como el compuesto orgánico. Las resinas de policarbonato son un tipo de resinas plásticas de ingeniería y se sabe que son propensas a descolorarse en el momento del moldeado a altas temperaturas, pero cuando metil hidrógeno polisiloxano se utiliza como el compuesto orgánico, éste da una excelente resistencia a la decoloración térmica a las resinas de policarbonato. Se dice que la decoloración térmica de las resinas de policarbonato es causada por la oxidación de resinas, y además la actividad catalítica del pigmento de dióxido de titanio acelera la oxidación. Se considera que metil hidrógeno polisiloxano tiene reducibilidad e imparte resistencia a la decoloración térmica por efecto sinérgico con el denso recubrimiento de sílice hidratada.

Los Ejemplos de otros compuestos orgánicos utilizables en el proceso de producción de la presente invención son alcanolaminas tales como monoetanolamina, monopropanolamina, dietanolamina, dipropanolamina, trietanolamina y

5 tripropanolamina y sus derivados, por ejemplo, sales de ácidos orgánicos tales como acetatos, oxalatos, tartratos, formiatos y benzoatos. Los ácidos grasos superiores incluyen ácido esteárico, ácido láurico, ácido oleico, etc., las sales de metal de los mismos incluyen sales de aluminio, sales de zinc, sales de magnesio, sales de calcio, sales de bario, etc. Los hidrocarburos superiores incluyen cera de parafina, cera de polietileno, etc., y sus derivados incluyen compuestos perfluorados, etc.

10 El pigmento de óxido de titanio producido por el procedimiento de la presente invención tiene un diámetro medio de partícula (procedimiento de fotomicrografía de electrones) de preferiblemente 0,1-0,4 pm, más preferiblemente 0,1-0,25 pm. La forma cristalina puede ser cualquiera del tipo anatasa y tipo rutilo, y puede ser una mezcla de estos tipos. Se puede incluir parcialmente un dióxido de titanio amorfo en la medida en que no se dañe el logro del objeto. El pigmento de dióxido de titanio se puede obtener, por ejemplo, mediante el denominado proceso de sulfato que comprende hidrolizar una solución de sulfato de titanio o el denominado procedimiento de cloruro que comprende la oxidación en fase vapor de titanio halogenado, y el procedimiento no está particularmente limitado.

15 La presente invención se refiere a un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica, caracterizado por la formación de un recubrimiento de sílice hidratada densa en la superficie de partículas de dióxido de titanio, y la formación adicional posterior de un recubrimiento de compuesto orgánico en la superficie del recubrimiento de sílice hidratada.

20 En primer lugar, se forma un recubrimiento de sílice hidratada densa en la superficie de partículas de dióxido de titanio. En el documento JP-A-53-33228 se describe un procedimiento para la formación del recubrimiento, que comprende añadir rápidamente silicato de sodio a una suspensión de partículas de dióxido de titanio manteniendo la suspensión a una temperatura en el intervalo de 80-100°C, preferiblemente con un ajuste del pH de la suspensión a un intervalo de 9-10,5, neutralizando la suspensión a un pH de 9-10,5 y luego manteniendo la temperatura en el intervalo de 80-100°C durante 50-60 minutos. Según la presente invención, sin embargo, el recubrimiento de sílice hidratada densa se obtiene mediante el siguiente método.

(Método para la formación de un recubrimiento de sílice hidratada densa)

25 En primer lugar, las partículas de dióxido de titanio se dispersan en agua para obtener una suspensión acuosa. En este caso, pueden usarse molinos de tipo húmedo tales como molino de arena vertical, molino de arena horizontal y molino de bolas dependiendo del grado de aglomeración de las partículas de dióxido de titanio. Preferiblemente, el pH de la suspensión acuosa se ajusta a 9 o superior porque las partículas de dióxido de titanio se dispersan en forma estable en agua. Para el ajuste del pH, pueden utilizarse compuestos básicos conocidos tales como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos y compuestos de amonio, y se prefiere industrialmente el uso de hidróxido de sodio. Si es necesario, se pueden utilizar agentes dispersantes, por ejemplo, compuestos de ácido fosfórico tales como hexametáfosfato de sodio y pirofosfato de sodio, compuestos de ácido silícico tales como silicato de sodio y silicato de potasio, y similares. La concentración de la materia sólida de partículas del dióxido de titanio en la suspensión acuosa es 50-800 g/litro, preferiblemente 100-500 g/litro. Si la concentración es superior a 30 800 g/litro, la viscosidad de la suspensión acuosa se vuelve demasiado elevada, y el recubrimiento uniforme de la sílice densa resulta difícil. Si es inferior a 50 g/litro, la operabilidad industrial disminuye.

35 En la suspensión acuosa así preparada, el silicato se neutraliza con un compuesto ácido durante un período de 30 minutos o más para formar un recubrimiento de sílice hidratada densa en la superficie de las partículas de dióxido de titanio. Preferiblemente, la neutralización se lleva a cabo durante 1 hora o más. Cuando el pH de neutralización está en el intervalo de 4-7,5 y la temperatura de la suspensión acuosa durante la neutralización es menos de 80°C, se forma fácilmente un revestimiento denso, y se emplean las condiciones anteriores. Un intervalo preferido de pH de neutralización es 4,5-7 y el intervalo de la temperatura de neutralización es de 90°C o superior. Como silicato pueden utilizarse silicato de sodio, silicato de potasio o similares y puede usarse como compuesto ácido un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico o un ácido orgánico tal como ácido acético o ácido fórmico.

40 Si el recubrimiento de sílice hidratada es denso o no se confirma comparando el área superficial específica y la solubilidad en ácido del recubrimiento de sílice hidratada con las de un recubrimiento de sílice porosa recubierta en la misma cantidad que la sílice hidratada en términos de SiO<sub>2</sub>. Es decir, cuando el recubrimiento de sílice es denso, este revestimiento es más pequeño en el área superficial específica y tiene inferior solubilidad en ácido que el recubrimiento de sílice porosa. La solubilidad en ácido se mide por el procedimiento mencionado a continuación.

45 (Método para medir la solubilidad en ácido)

50 Se añaden 0,2 g de un muestra a 10 ml de ácido sulfúrico al 98% y se somete a dispersión ultrasónica durante 1 minuto, seguido de calentamiento a 180°C durante 1 hora. Sucesivamente, la muestra se somete a separación de sólido-líquido a partir de ácido sulfúrico mediante un separador centrífugo y la cantidad de óxido de titanio (en términos de TiO<sub>2</sub>) en ácido sulfúrico se mide por colorimetría. La solubilidad se calcula a partir del valor de medición mediante la siguiente fórmula.

55 Solubilidad en ácido (%) = (cantidad de óxido de titanio (g)/0,2 (g) (cantidad de muestra cargada)) x 100

Para recubrir un compuesto orgánico sobre las partículas de dióxido de titanio reciertas con el sílice hidratada densa,

se utiliza (1) un procedimiento para formar un recubrimiento de compuesto orgánico mediante la separación en sólido-líquido de las partículas de dióxido de titanio de la suspensión acuosa y secado de las partículas, y después poniéndolas en contacto con el compuesto orgánico en una fase gaseosa para formar el recubrimiento de compuesto orgánico, o (2) un procedimiento para poner en contacto las partículas de dióxido de titanio con el compuesto orgánico en la suspensión acuosa. En general, el procedimiento (1) tiene un alto rendimiento del compuesto orgánico y el procedimiento (2) puede realizar el recubrimiento uniforme, y por lo tanto el procedimiento se selecciona convenientemente dependiendo del tipo del compuesto orgánico. Por ejemplo, en el caso de los compuestos que no tienen poder de unión a partículas de dióxido de titanio tan alto o no se unen a las partículas, tales como polioles, alcanolaminas o derivados de los mismos, organopolisiloxanos, ácidos grasos superiores o sales de metal de los mismos e hidrocarburos superiores, se prefiere utilizar el procedimiento (1). Por otra parte, en el caso de los compuestos que se unen fuertemente a partículas de dióxido de titanio, tales como hidrolizados de organosilanos o sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos tales como estearato de sodio entre sales de ácidos grasos superiores que se unen fuertemente a partículas de dióxido de titanio, también se puede utilizar el procedimiento (2).

En el procedimiento (1), las partículas de dióxido de titanio y el compuesto orgánico pueden ponerse en contacto unas con otras en una fase gaseosa agitándolas y mezclándolas utilizando un triturador seco tal como triturador de energía de fluido o un triturador de impacto o un agitador de alta velocidad tal como un mezclador Henschel o súper mezclador. Especialmente, el procedimiento para usar el molino seco puede realizar simultáneamente la molienda y el recubrimiento de partículas de dióxido de titanio, y por lo tanto el procedimiento es razonable en la etapa de producción e industrialmente preferido. El triturador seco es más preferiblemente un triturador de energía de fluido tiene alta eficacia de molienda y superior acción de mezcla, y se prefiere además un triturador de tipo pivotante tal como molino de chorro. Si es necesario, el lavado puede llevarse a cabo en la separación de sólido-líquido.

En el procedimiento (2), cuando se recubre la sílice hidratada densa sobre las partículas de dióxido de titanio y después se añade consecutivamente el compuesto orgánico a la suspensión acuosa, seguido por agitación y mezcla, las etapas se pueden llevar a cabo de forma continua, lo que se prefiere. Incluso si el compuesto orgánico es altamente hidrófobo, este método puede aplicarse fácilmente con la adición de un agente compatibilizante tal como un alcohol inferior. En el caso de recubrimiento de un compuesto que tiene un intervalo óptimo de pH para la unión a partículas de dióxido de titanio, se prefiere ajustar el pH de la suspensión acuosa usando un compuesto ácido o compuesto básico. Por ejemplo, en el caso de un hidrolizado de organosilanos, el pH se ajusta a un intervalo de preferiblemente 0,5-6, más preferiblemente 1,5-4. Después de recubrir el compuesto orgánico, si es necesario, se realiza el lavado, y se realiza la separación de sólido-líquido, secado y trituración.

Se describe además una composición de resina plástica, caracterizada por comprender el pigmento de dióxido de titanio anterior y la resina plástica.

Las resinas plásticas incluyen (I) resinas termoplásticas ((1) resinas plásticas de uso general (tales como (a) resinas de poliolefina (polietileno, polipropileno, etc.), (b) resinas de cloruro de polivinilo, (c) resinas de ABS, (d) resinas de poliestireno, (e) resinas metacrílicas, (f) y resinas de cloruro de polivinilideno, (2) resinas de plástico de ingeniería (tales como (a) resinas de policarbonato, (b) resinas de tereftalato de polietileno, (c) resinas de poliamida, (d) resinas de poliacetato (e) éteres de polifenileno modificado y (f) fluororesinas), (II) resinas termoendurecibles (tales como (a) resinas epoxi, (b) resinas fenólicas, (c) resinas de poliéster insaturado, (d) resinas de poliuretano, (e) resinas de melamina y (f) resinas de silicona) y similares, y las resinas plásticas no están particularmente limitadas. Además, dos o más de las resinas también pueden usarse en combinación con el fin de mejorar las propiedades físicas tales como resistencia al impacto, resistencia al rayado, resistencia química y fluidez.

Cuando la resina es una resina de plástico de uso general tal como una resina de polietileno, se prefiere usar el anterior pigmento de dióxido de titanio para resinas de uso general, a saber, un pigmento de dióxido de titanio que tiene un recubrimiento de al menos un compuesto orgánico seleccionado entre trimetilolpropano, trimetiloletano, alquilsilanos que tienen 4-10 átomos de carbono o hidrolizados de los mismos, y dimetilpolisiloxano. La composición de resina plástica de uso general no tiene sustancialmente imperfecciones superficiales tales como formación de ampollas y poros y tiene excelente resistencia a la luz y resistencia a la intemperie. Por lo tanto, la composición de resina es útil para artículos moldeados tales como utensilios ordinarios, películas, piezas mecánicas, piezas electrónicas y eléctricas, piezas de construcción e instrumentos médicos. Además, la composición de resina puede aplicarse no sólo a estos artículos moldeados, sino también a productos intermedios tales como mezcla madre y gránulos de color, y es particularmente útil para mezclas madre porque las imperfecciones superficiales apenas se producen incluso cuando el pigmento se usa en una concentración elevada.

Cuando la resina es una resina plástica de ingeniería tal como una resina de policarbonato, se prefiere utilizar el pigmento de dióxido de titanio para plásticos de ingeniería, a saber, un pigmento de dióxido de titanio que tiene un recubrimiento de al menos un compuesto orgánico seleccionado entre trimetilolpropano, trimetiloletano, alquilsilanos que tienen 4-10 átomos de carbono o hidrolizados de los mismos, dimetilpolisiloxano y metil hidrógeno polisiloxano. La composición de resina plástica de ingeniería no tiene sustancialmente fallas en el trabajo tal como vetas de plata y tiene excelentes propiedades físicas tales como resistencia. Además, la composición de resina tiene una excelente resistencia a la decoloración térmica como para una composición de resina de policarbonato. Por lo tanto, la composición de resina es útil para artículos moldeados tales como piezas mecánicas, carcasas y piezas de

5 instrumentos electrónicos y eléctricos, instrumentos médicos, piezas ópticas, materiales de embalaje, tarjetas de prepago y piezas de automóviles. Además, la composición de resina puede aplicarse no sólo a estos artículos moldeados, sino también a productos intermedios tales como mezcla madre y gránulos de color, y es particularmente útil para mezclas madre porque son excelentes en resistencia a la decoloración y resistencia a las vetas de plata cuando el pigmento es utilizado en una alta concentración.

10 La relación de mezcla del pigmento de dióxido de titanio y la resina plástica no está particularmente limitada, y el pigmento de dióxido de titanio se mezcla en una cantidad de generalmente 1-80 partes en peso, preferiblemente 1-60 partes en peso por 100 partes en peso de la resina plástica, y en el caso de la mezcla madre, el pigmento se mezcla en una cantidad de usualmente de 10-900 partes en peso, más preferiblemente de 50-500 partes en peso. Además, según los usos, pueden añadirse diversos aditivos tales como materiales de refuerzo, por ejemplo, fibras de vidrio, estabilizadores, agentes dispersantes, lubricantes, antioxidantes, absorbedores de ultravioleta y cargas que son conocidos por los expertos en la técnica.

15 Estas composiciones de resina se obtienen mezclando el pigmento de dióxido de titanio en resina fundida usando un amasador. Los amasadores pueden ser los que se usan generalmente, por ejemplo, un extrusor de un tornillo, un extrusor de doble husillo, mezcladores intensivos tales como un mezclador Banbury, una máquina de laminación, etc.

### Ejemplos

La presente invención se explicará con más detalle en los siguientes ejemplos

20 1. Ejemplos relativos a los pigmentos de dióxido de titanio utilizados para composiciones de resina plástica de uso general:

#### Ejemplo 1

(Formación de recubrimiento de sílice hidratada densa)

25 Las partículas de dióxido de titanio de tipo rutilo de 0,2 µm de diámetro medio de partícula se mezclaron con agua a, seguido de un ajuste a un pH de 10 con hidróxido de sodio para preparar una suspensión acuosa de 300 g/litro en peso de dióxido de titanio. Se añadió silicato de sodio en una cantidad de 2% en peso as SiO<sub>2</sub> en base al peso de partículas de dióxido de titanio a la suspensión mientras se agitaba manteniéndola a 80°C, y después la suspensión se neutralizó hasta un pH de aproximadamente 3 con ácido sulfúrico durante 1 hora para formar un recubrimiento de sílice hidratada densa.

(Formación de recubrimiento de trimetilolpropano)

30 Las partículas de dióxido de titanio sobre las que se formó un recubrimiento de sílice hidratada densa se separaron por filtración de la suspensión acuosa, se lavaron y se secaron a 120°C durante 16 horas, y mientras molían mediante un molino de chorro, se añadió 0,5% en peso de trimetilolpropano en base a las partículas de dióxido de titanio, seguido de mezclado para recubrir el trimetilolpropano, obteniendo así un pigmento de dióxido de titanio (Muestra A) de la presente invención.

#### 35 Ejemplo 2

Un pigmento de dióxido de titanio (Muestra B) de la presente invención se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de recubrimiento de la sílice hidratada densa era 3% en peso.

#### Ejemplo 3

40 Un pigmento de dióxido de titanio (Muestra C) de la presente invención se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió 0,8% en peso de un hidrolizado de hexiltriethoxisilano en lugar de trimetilolpropano.

#### Ejemplo 4

Un pigmento de dióxido de titanio (Muestra D) de la presente invención se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó dimetilpolisiloxano en lugar de trimetilolpropano.

#### 45 Ejemplo Comparativo 1

Un pigmento de dióxido de titanio (Muestra E) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la sílice hidratada densa no se recubrió.

#### Ejemplo Comparativo 2

50 Un pigmento de dióxido de titanio (Muestra F) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que después de que se recubrió la sílice hidratada densa en la primera etapa en el Ejemplo 1, se añadió sucesivamente



aluminato de sodio en una cantidad de 2% en peso como  $A1_2O_3$  en base al peso de partículas de dióxido de titanio a la suspensión acuosa mientras se agitaba, seguido por la neutralización hasta un pH de 5 con ácido sulfúrico, para recubrir por lo tanto la alúmina hidratada.

Ejemplo Comparativo 3

- 5 Un pigmento de dióxido de titanio (Muestra G) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en la primera etapa del Ejemplo 1, el tiempo de neutralización se cambió a 10 minutos para formar un recubrimiento de sílice hidratada porosa.

Evaluación 1 (solubilidad en ácido)

- 10 La solubilidad en ácido de las muestras (A, G) obtenidas en el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 3 se midió mediante el procedimiento mencionado anteriormente. Se considera que el menor valor de la solubilidad en ácido muestra la formación de un recubrimiento de sílice hidratada densa.

Evaluación 2 (área superficial específica)

- 15 El área superficial específica de las muestras (A, G) obtenidas en Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 3 se midió mediante el procedimiento BET usando un aparato de medición de área superficial específica (FLOWSORB 2300 fabricado por Shimadzu Seisakusho Ltd.). Se considera que el área superficial específica más pequeña muestra la formación de un recubrimiento de sílice hidratada más densa.

Los resultados de las evaluaciones anteriores se muestran en la Tabla 1. Se puede ver que el pigmento de dióxido de titanio producido mediante el proceso de la presente invención tenía una sílice hidratada densa recubierta sobre el mismo.

- 20 [Tabla 1]

Ejemplo	Muestra	Solubilidad en ácido (%)	Área superficial específica ( $m^2/g$ )
Ejemplo 1	A	25	10,4
Ejemplo Comparativo 3	G	40	13,5

Evaluación 3 (contenido de agua de Karl Fischer)

- 25 Las muestras (A-G) obtenidas en los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos Comparativos 1-3 se dejaron en reposo durante 24 horas a una temperatura y humedad constantes de 25°C y 55% (humedad relativa) hasta alcanzar la condición de equilibrio. A continuación, se midió el contenido de agua de Karl Fischer en 1 g de las muestras a 100°C y 300°C usando un aparato de medición de contenido de agua de Karl Fischer (fabricado por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) y un aparato de vaporización de agua unido (fabricado por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.), y se calculó una diferencia en el contenido de agua en las temperaturas anteriores ( $\Delta_{300-100}$ ). Se considera que el valor menor de  $\Delta_{300-100}$  muestra menor cantidad de agua vaporizada a altas temperaturas.

- 30 Los resultados de las anteriores evaporaciones se muestran en la Tabla 2. Puede observarse que los pigmentos de dióxido de titanio producidos por el proceso de la presente invención tuvieron menor cantidad de agua vaporizada.

[Tabla 2]

Ejemplo	Muestra	Recubrimiento con compuesto inorgánico	Recubrimiento con compuesto orgánico	Contenido de agua (ppm)		
				100 C	300°C	$\Delta_{300-100}$
Ejemplo 1	A	Sílice hidratada densa	Trimetilolpropano	1500	3900	2400
Ejemplo 2	B	Sílice hidratada densa	Trimetilolpropano	1900	4400	2500
Ejemplo 3	C	Sílice hidratada densa	Hexiltriethoxisilano	1900	3300	1400
Ejemplo 4	D	Sílice hidratada densa	Dimetilpolisiloxano	1400	2900	1500
Ejemplo Comparativo 1	E	—	Trimetilolpropano	1000	3200	2200

## ES 2 640 445 T3

Ejemplo Comparativo 2	F	Sílice hidratada densa + alúmina hidratada	Trimetilolpropano	5000	9500	4500
Ejemplo Comparativo 3	G	Sílice hidratada porosa	Trimetilolpropano	2000	6300	3700

### Evaluación 4 (dispersabilidad)

La dispersabilidad de las muestras (A - G) obtenidas en los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos Comparativos 1-3 se evaluó midiendo el incremento de la presión de resina de acuerdo con el método mencionado anteriormente.

### 5 Evaluación 5 (resistencia a la formación de ampollas)

En el momento de la prueba de dispersabilidad anterior, se ajustó un troquel de hebras en el lado de descarga de la Labo plastmill y se observó visualmente la masa fundida extrudida de la hebra para juzgar la superioridad en base al estado de burbujeo. Los criterios de juicio son los siguientes.

⊙: No se observó burbujeo.

10 O: se observó ligeramente burbujeo.

Δ: se observó parcialmente burbujeo.

X: Se observó burbujeo en toda la masa fundida.

### Evaluación 6 (resistencia a la luz)

15 Utilizando las muestras (A - G) obtenidas en los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos Comparativos 1-3, se preparó una mezcla que tenía la formulación mostrada en las Tablas 3 y 4 mediante un mezclador de tipo V. La mezcla se fundió calentando para dar una temperatura de resina de 250°C y se amasó y extruyó usando un extrusor de doble husillo provisto de una matriz en T en el lado de descarga (PCM-30 fabricado por Ikegai Co., Ltd.) y se conformó en una lámina de 0,8 mm de espesor por un rodillo de lámina. La lámina resultante se irradió con luz negra (longitud de onda: X = 360 nm) a una distancia de irradiación de 30 cm durante 10 días. El valor L, el valor a y el valor b de la lámina según el sistema de color de Hunter antes y después de la irradiación se midieron mediante una computadora de color (SM-7 fabricada por Suga Tester Co., Ltd.) y se calculó AE de acuerdo con la siguiente fórmula. El menor ΔE muestra menos decoloración y superior resistencia a la luz.

$$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$$

Tabla 3

(Formulación 1)	
Resina LDPE (MIRASON 16: Mitsui Chemicals Inc.)	500,0 g
Pigmento de dióxido de titanio	25,0 g
Antioxidante fenólico (BHT)	0,5 g
Estabilizador de luces de amina (HALS) (SANOL LS-770: Sankyo Co., Ltd.)	0,5 g

25

Tabla 4

(Formulación 2)	
Resina HFPE (HIZEX 5000S: Mitsui Chemicals Inc.)	500,0 g
Pigmento de dióxido de titanio	25,0 g
Antioxidante fenólico (BHT)	1,0 g
Estabilizador de luces de amina (HALS) (SANOL LS-770: Sankyo Co., Ltd.)	0,5 g

Los resultados de las evaluaciones anteriores se muestran en la Tabla 5. Puede observarse que los pigmentos de

óxido de titanio producidos por el proceso de la presente invención fueron superiores en la resistencia a la formación de ampollas, dispersabilidad y resistencia a la luz en resinas plásticas de uso general.

Tabla 5

Ejemplo	Muestra	Recubrimiento con compuesto inorgánico	Recubrimiento con compuesto orgánico	Dispersabilidad (ΔP) (kg/cm )	Resistencia a la formación de ampollas	Resistencia a la luz (ΔE)	
						Formulación 1	Formulación 2
Ejemplo 1		Sílice hidratada densa	Trimetilolpropano	30	☉	2,3	1,0
Ejemplo 2	B	Sílice hidratada densa	Trimetilolpropano	35	☉	2,5	1,0
Ejemplo 3	C	Sílice hidratada densa	Hexiltriethoxisilano	10	☉	1,6	1,1
Ejemplo 4	D	Sílice hidratada densa	Dimetilpolisiloxano	20	☉	2, 1	1, 3
Ejemplo Comparativo 1	E	-	Trimetilolpropano	80	☉	7,8	3,8
Ejemplo Comparativo 2	E,	Sílice hidratada densa + alúmina hidratada	Trimetilolpropano	30	X	4,1	0,9
Ejemplo Comparativo 3	C	Sílice hidratada porosa	Trimetilolpropano	50	X	3,0	1,2

5 2. Ejemplos relativos a los pigmentos de dióxido de titanio utilizados para la ingeniería de composiciones de resina plástica:

Ejemplos 5 y 6

10 Se obtuvieron pigmentos de dióxido de titanio de la misma manera que en los Ejemplos 1 y 2, excepto que se usó metil hidrógeno polisiloxano en lugar de trimetilolpropano en los Ejemplos 1 y 2. Los pigmentos resultantes se denominan Muestras H e I, respectivamente.

Ejemplos Comparativos 4-6

Los pigmentos de dióxido de titanio se obtuvieron de la misma manera que en los Ejemplos Comparativos 1-3, excepto que se usó metil hidrógeno polisiloxano en lugar de trimetilolpropano en los Ejemplos Comparativos 1-3. Los pigmentos resultantes se denominan Muestras J-L, respectivamente.

15 Ejemplo Comparativo 7

(Formación del recubrimiento de sílice hidratada porosa y recubrimiento de alúmina hidratada)

20 Se añadió silicato de sodio en una cantidad de 1% en peso as SiO<sub>2</sub> en base al peso de partículas de dióxido de titanio a la suspensión utilizada en el Ejemplo 1 mientras se agitaba manteniéndola a 60°C, y después la suspensión se neutralizó hasta un pH de aproximadamente 5 con ácido sulfúrico durante 10 minutos para formar un recubrimiento de sílice hidratada porosa. Sucesivamente, se añadió aluminato de sodio en una cantidad de 0,3% en peso como A1203 en base al peso de partículas de dióxido de titanio mientras se agitaba, seguido por la neutralización hasta un pH de 5 con ácido sulfúrico para formar un recubrimiento de alúmina hidratada.

(Recubrimiento de hidrolizado de hexiltriethoxisilano y metil hidrógeno polisiloxano)

25 Las partículas de dióxido de titanio sobre las que se formó un recubrimiento de sílice hidratada porosa y un recubrimiento de alúmina hidratada se separaron por filtración de la suspensión acuosa, se lavaron, y se secaron a

120°C durante 16 horas, y mientras se molían por molino de chorro, se añadió metil hidrógeno polisiloxano en una cantidad de 2% en peso en base a las partículas de dióxido de titanio en el molino de chorro, y además se añadió un hidrolizado de hexiltriethoxisilano en una cantidad de 1% en peso en base a las partículas de dióxido de titanio para obtener un pigmento de dióxido de titanio (Muestra M).

5 Evaluación 7 (solubilidad en ácido y área superficial específica)

La solubilidad de ácido y el área superficial específica de las muestras (H, L) obtenidas en el Ejemplo 5 y Ejemplo Comparativo 6 se midieron de la misma manera que en las evaluaciones 1 y 2.

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 6. Se puede observar que la sílice hidratada densa se recubrió sobre el pigmento de dióxido de titanio producido mediante el proceso de la presente invención.

10 [Tabla 6]

Ejemplo	Muestra	Solubilidad en ácido (%)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
Ejemplo 5	H	25	11,7
Ejemplo Comparativo 6	L	40	15,0

Evaluación 8 (Contenido de agua de Karl Fischer)

Se midió el contenido en agua de Karl Fischer de las Muestras H-M obtenidas en los Ejemplos 5 y 6 y en los Ejemplos Comparativos 4-7 y se calculó  $\Delta_{300-100}$  de la misma manera que en la evaluación 1.

15 Los resultados se muestran en la Tabla 7. Puede observarse que el pigmento de dióxido de titanio producido por el proceso de la presente invención era menor en la cantidad de agua volatilizada.

Tabla 7

Ejemplo	Muestra	Recubrimiento con compuesto inorgánico	Recubrimiento con compuesto orgánico	Contenido de agua (ppm)		
				100°C	300°C	$\Delta_{300-100}$
Ejemplo 5	H	Sílice hidratada densa	Metil hidrógeno polisiloxano	1000	2600	1600
Ejemplo 6	1	Sílice hidratada densa	Metil hidrógeno polisiloxano	1200	2900	1700
Ejemplo Comparativo 4	J	—	Metil hidrógeno polisiloxano	700	2700	2000
Ejemplo Comparativo 5	K	Sílice hidratada densa + alúmina hidratada	Metil hidrógeno polisiloxano	2000	6300	4300
Ejemplo Comparativo 6	L	Sílice hidratada porosa	Metil hidrógeno polisiloxano	1800	4000	2200
Ejemplo Comparativo 7	M	Sílice hidratada porosa + alúmina hidratada	Metil hidrógeno polisiloxano + hexiltriethoxisilano	1100	3500	2400

Evaluación 9 (resistencia a las vetas de plata y resistencia a la decoloración)

20 120 g de cada una de las Muestras HM obtenidas en los Ejemplos 5 y 6 y los Ejemplos Comparativos 4-7 y 400 g de una resina de policarbonato (EUPIRON S-2000 fabricada por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) se pusieron en una bolsa hecha de polietileno y se mezclaron a mano durante 5 minutos. La mezcla se extruyó por fusión a una temperatura de resina de 300°C durante 7 minutos usando un extrusor de doble tornillo provisto de un granulador en el lado de descarga (PCM-30 fabricado por Ikegai Co., Ltd.), para preparar de este modo gránulos. Los gránulos resultantes se moldearon en una lámina de 1 mm de espesor a una temperatura de resina de 300°C usando una máquina de moldeo por inyección vertical. La superficie de la lámina se observó visualmente para juzgar la superioridad de la resistencia a las vetas de plata. Los criterios de juicio son los siguientes. Además, el valor YI (índice amarillo) de la lámina se midió mediante una computadora de color (SM-7 fabricada por Suga Tester Co., Ltd.). El valor YI menor indica una menor decoloración al amarillo y una superior resistencia a la decoloración.

⊙ : No se observaron vetas de plata.

○ : Se observaron ligeramente vetas de plata.

Δ : Se observaron parcialmente vetas de plata.

X : Se observaron vetas de plata en toda la lámina.

5 Los resultados anteriores se muestran en la Tabla 8. Puede verse que el pigmento de dióxido de titanio de la presente invención fue superior en resistencia a las vetas de plata y resistencia a la decoloración en resinas de policarbonato. Los resultados anteriores se muestran en la Tabla 8. Puede observarse que el pigmento de dióxido de titanio producido por el procedimiento de la presente invención fue superior en resistencia a la formación de rayas de plata y resistencia a la decoloración en resinas de policarbonato.

10 [Tabla 8]

Ejemplo	Muestra	Resistencia a vetas de plata	Valor YI
Ejemplo 5	H	⊙	3,9
Ejemplo 6	I	⊙	3,7
Ejemplo Comparativo 4	J	⊙	12,0
Ejemplo Comparativo 5	K	x	3,5
Ejemplo Comparativo 6	L	x	4,0
Ejemplo Comparativo 7	M	Δ	5,5

#### Aplicabilidad Industrial

15 El pigmento de dióxido de titanio para las composiciones de resina plástica de propósito general producidas mediante el proceso según la presente invención se puede mezclar en composiciones de resina plástica de uso general usadas para utensilios ordinarios, películas, piezas mecánicas, piezas electrónicas y eléctricas, piezas de construcción, instrumentos médicos, etc.

20 El pigmento de dióxido de titanio para las composiciones de resina plástica de ingeniería producidas mediante el proceso según la presente invención puede mezclarse en las composiciones de resina plástica de ingeniería usadas para piezas mecánicas, carcasas y piezas de instrumentos electrónicos y eléctricos, instrumentos médicos, piezas ópticas, materiales de embalaje, tarjetas de prepago, partes de automóviles, etc.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica, donde el proceso comprende las etapas de:
- 5 (a) dispersar partículas de dióxido de titanio en agua para obtener una suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio, en la que la concentración de materia sólida de partículas de dióxido de titanio en la suspensión acuosa es 50-800 g/litro;
- 10 (b) añadir silicato a la suspensión acuosa de partículas de dióxido de titanio y entonces neutralizar la suspensión acuosa con un compuesto ácido durante un período de 30 minutos o más para formar un recubrimiento de sílice hidratada en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, en la que el pH de neutralización está en el intervalo de 4-7,5 y la temperatura de la suspensión acuosa durante la neutralización es al menos 80°C; y
- (c) formar un recubrimiento de compuesto orgánico en la superficie del recubrimiento de sílice hidratada de las partículas de dióxido de titanio, en el que la formación del recubrimiento de compuesto orgánico comprende las etapas de:
- 15 (i) separar en sólido-líquido las partículas de dióxido de titanio que tienen un recubrimiento de sílice hidratada en su superficie de la suspensión acuosa, secar las partículas de dióxido de titanio separadas así obtenidas, y poner en contacto las partículas de dióxido de titanio secas con el compuesto orgánico en una fase gaseosa para formar el recubrimiento de compuesto orgánico, o
- (ii) poner en contacto las partículas de dióxido de titanio que tienen un recubrimiento de sílice hidratada en su superficie con el compuesto orgánico en la suspensión acuosa.
- 20 2. El proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, en la variante (i) de la etapa (c), el compuesto orgánico se selecciona de la lista que consiste en polioles, alcanolaminas o derivados de los mismos, organopolisiloxanos, ácidos grasos superiores o sales de metal de los mismos e hidrocarburos superiores.
- 25 3. El proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la variante (i) de la etapa (c), las partículas de dióxido de titanio y el compuesto orgánico se ponen en contacto entre sí en la fase gaseosa agitándolos y mezclándolos utilizando un molino seco.
- 30 4. El proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, en la variante (ii) de la etapa (c), el compuesto orgánico se selecciona de la lista que consiste en hidrolizados de organosilanos o sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos de sales de ácidos grasos superiores.
5. El proceso para producir un pigmento de dióxido de titanio para composiciones de resina plástica de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el compuesto orgánico es estearato de sodio.