



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 031**

51 Int. Cl.:
C09C 1/36 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01985488 .4**
96 Fecha de presentación : **26.11.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1339804**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2003**

54 Título: **Pigmentos tratados con ácidos organofosfóricos y sus sales.**

30 Prioridad: **27.11.2000 US 723098**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2010

73 Titular/es:
MILLENNIUM INORGANIC CHEMICALS, Inc.
200 International Circle
Hunt Valley, Maryland 21030, US

72 Inventor/es: **Kostelnik, Robert, J. y**
El-Shoubary, Modasser

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 348 031 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**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a pigmentos novedosos, y en particular, a pigmentos que se han tratado
5 con ciertos compuestos de ácido organofosfórico y/o sus sales.

La incorporación de pigmentos en matrices de polímero se ha realizado durante muchos años, y durante los años, los pigmentos han estado y continúan siendo incorporados en
10 las matrices de polímero por muchas razones. Por ejemplo, los pigmentos pueden usarse como cargas. También pueden usarse para conferir mejores atributos físicos y químicos a las matrices de polímero, incluyendo estabilidad térmica mejorada, especialmente resistencia de ligamiento en
15 aplicaciones de película de polímero extrudido y actividad química disminuida. Para obtener diferentes beneficios, los pigmentos pueden tratarse de diferentes formas, incluyendo la adición de tratamientos superficiales.

Los pigmentos comúnmente usados incluyen dióxido de
20 titanio, caolín y carbonato de calcio. Los tratamientos superficiales conocidos comúnmente que se han aplicado a los pigmentos incluyen silanos, ácidos alquilfosfónicos y polienos fosforilados.

Los atributos precisos que se quieren en un pigmento
25 tratado dependerán, en parte, de la aplicación en la que se usarán. Normalmente, se quiere proporcionar un pigmento hidrófobo que sea estable, fácil de preparar, rentable, que pueda dispersarse a un alto grado en polímeros y que no reaccione en presencia de otros aditivos, tal como litopón.
30 Sin embargo, a pesar de los numerosos tratamientos superficiales conocidos, por varias razones, incluyendo el coste y las propiedades deseadas, no se conocen tratamientos superficiales que sean ideales para todas las aplicaciones. Por lo tanto, existe siempre una necesidad de
35 desarrollar nuevos tratamientos mejores para los pigmentos.

Una opción poco explorada para tratar los pigmentos es el uso de ácidos organofosfóricos, incluyendo los ésteres de ácidos fosfóricos y sus sales correspondientes. Estos compuestos se han sugerido como útiles cuando se mezclan en cantidades relativamente grandes con pigmentos y para formar suspensiones, por ejemplo, en aplicaciones de revestimiento acuoso. Sin embargo, un uso de este tipo produce un único producto que puede usarse sólo en una aplicación limitada. Por lo tanto, las enseñanzas para el uso de cantidades relativamente grandes de ésteres de ácidos fosfóricos en aplicaciones de revestimientos acuosos no recomienda el tratamiento de pigmentos con niveles bajos de ácidos organofosfóricos de esta invención, o que los pigmentos tratados con los nivel bajos de ácidos organofosfóricos de esta invención tendrían utilidad en plásticos.

La presente invención proporciona pigmentos nuevos preparados de forma económica y fácil que poseen resistencia al ligamiento cuando se incorporan en artículos poliméricos (tal como películas), no producen reacciones laterales inaceptables cuando se mezclan con aditivos plásticos comunes, tal como litopón, que contiene sulfuro de cinc y son estables, ya que poseen bajos niveles de productos orgánicos extraíbles. Además, los productos plásticos duraderos que incorporan los pigmentos tratados de la presente invención son propensos a resistir el amarillamiento cuando se usan antioxidantes de tipo fenólico.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona pigmentos tratados novedosos para su uso en matrices de polímero. De acuerdo con la presente invención, las bases pigmentarias están tratadas con uno o más compuestos de ácido organofosfórico y/o sus sales para formar pigmentos tratados.

En una realización, la presente invención proporciona

un pigmento tratado con un organopirofosfato o un organopolifosfato y/o sus sales correspondientes. Los compuestos organopirofosfato y organopolifosfato pueden representarse mediante la fórmula:

5 **Fórmula 2:** $R'_n - P_{(n-2)} O_{4+ [3(n-3)]}$

en la que $n = 4-14$; y

cada R' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y, dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R' cualquiera
10 pueden ser iguales a 25, con la condición de que al menos uno de los grupos R' no sea hidrógeno.

En otra realización, la presente invención proporciona un pigmento tratado comprendido por una base pigmentaria que se ha tratado con un compuesto de organometafosfato y/o
15 su sal correspondiente en la que el compuesto de organometafosfato puede representarse mediante la fórmula:

Fórmula 3: $(R''PO_3)_m$

en la que $m = 1-14$ y cada R'' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y,
20 dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R'' cualquiera pueden ser iguales, con la condición de que al menos uno de los grupos R'' no sea hidrógeno.

Conjuntamente, el grupo de compuestos representados por las Fórmulas 2-3, es decir, el organopolifosfato, el
25 organopirofosfato y el organometafosfato, se denomina en el presente documento como "ácidos organofosfóricos".

Los pigmentos tratados de la presente invención pueden estar combinados con y dispersados fácilmente en polímeros para formar matrices de polímero. Por ejemplo, los
30 pigmentos de la presente invención pueden incorporarse en una matriz de polímero que contiene hasta aproximadamente el 85% de pigmento de dióxido de titanio tratado con ácido organofosfórico, basado en el peso de la matriz de polímero que se produce. La matriz de polímero puede ser un producto
35 final y un producto en sí mismo que se procesará

adicionalmente, tal como en una mezcla madre, que puede aparecer en una película polimérica. Estas matrices de polímero tienen propiedades físicas mejoradas, tales como resistencia al impacto, resistencia a la tensión y características de flexión.

Los pigmentos tratados de la presente invención pueden usarse también para preparar mezclas madre de polímero altamente cargadas. Estas mezclas madre altamente cargadas son especialmente útiles en aplicaciones en las que son críticas la dispersión y la estabilidad térmica, especialmente la resistencia al ligamiento.

Los pigmentos tratados de la presente invención tienen las ventajas de ser pigmentos que son estables, fáciles de preparar, rentables, pueden dispersarse a un alto grado en polímeros y no reaccionan en presencia de otros aditivos, tal como litopón. Dichos pigmentos tratados pueden ser útiles en la fabricación de plásticos y otros productos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

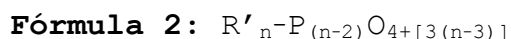
La presente invención proporciona pigmentos novedosos para su uso junto con polímeros y presentan diversos beneficios sobre los pigmentos usados actualmente. De acuerdo con la presente invención, las bases pigmentarias están tratadas con un ácido organofosfórico que puede ser un organopirofosfato, un organopolifosfato o un organometafosfato, o una sal de cualquiera de los compuestos mencionados anteriormente. Las bases pigmentarias pueden tratarse también con mezclas de cualquiera de los compuestos mencionados anteriormente y/o sus sales. Después, los pigmentos tratados resultantes pueden combinarse con polímeros para formar matrices de polímero novedosas.

No se pretende que la presente descripción sea un tratado sobre los pigmentos o la producción de matrices de polímero. Se indica a los lectores textos disponibles y apropiados y otros materiales en el campo para la

información adicional y detallada de cualquier aspecto de la práctica de esta invención.

Las bases pigmentarias adecuadas para su uso en la presente invención incluyen dióxido de titanio, caolín, talco, mica y carbonato de calcio. La expresión "base pigmentaria" como se usa en el presente documento se refiere al pigmento que no se ha tratado con un compuesto de ácido organofosfórico. Preferiblemente, el dióxido de titanio es la base pigmentaria escogida. Cuando la base pigmentaria es dióxido de titanio, el dióxido de titanio puede ser rutilo o anatasa, pudiendo producirse ambos mediante procedimientos que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Para ciertas aplicaciones, puede ser deseable pretratar la base pigmentaria con óxidos inorgánicos u otros compuestos antes de la adición del compuesto de ácido organofosfórico para alterar los atributos del producto final o para facilitar la producción.

En una realización, la presente invención prevé un pigmento tratado que comprende una base pigmentaria que se ha tratado con un compuesto de ácido organofosfórico que es un organopirofosfato u organopolifosfato. Estos compuestos pueden representarse mediante la fórmula:



en la que $n = 4-14$; y cada R' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y, dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R' cualquiera pueden ser iguales, con la condición de que al menos uno de los grupos R' no sea hidrógeno.

El símbolo R' , como se usa en la Fórmula 2, representa cualquier grupo orgánico que contiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno. Dentro de cualquier molécula, los grupos R' pueden ser todos los mismos restos o pueden ser restos diferentes. Estos grupos orgánicos pueden ser

lineales o ramificados, sustituidos o sin sustituir y saturados o insaturados. Si los grupos R' son todos el mismo resto, entonces no pueden ser hidrógeno. Preferiblemente, al menos uno de los grupos R' es hidrógeno y al menos uno de los grupos R' será hexilo lineal o grupos alifáticos de octilo o hexilo ramificado o grupos alifáticos de octilo. Ejemplos de compuestos de ácido organopirofosfato y compuestos de ácido organopolifosfato incluyen caprilpirofosfato, 2-etilhexilpirofosfato, dihexilpirofosfato, dihexilamonio-pirofosfato, dioctilpirofosfato, diisooctilpirofosfato, dioctiltrimetanolaminapirofosfato, bis(2-etilhexil)pirofosfato, bis(2-etilhexil)pirofosfato de sodio, tetraetilpirofosfato, tetrabutylpirofosfato, tetrahexilpirofosfato, tetraoctilpirofosfato, pentahexiltripolifosfato, pentaoctiltripolifosfato, tetrahexiltripolifosfato de sodio, tetrahexilamoniotripolifosfato, pentahexiltetrapolifosfato de sodio, trioctiltetrapolifosfato de sodio, trioctiltetrapolifosfato de potasio, hexabutiltetrapolifosfato, hexahexiltetrapolifosfato y hexaoctiltetrapolifosfato.

En una realización, la presente invención prevé un pigmento tratado comprendido por una base pigmentaria que se ha tratado con un compuesto de organometafosfato, en el que el compuesto de organometafosfato puede estar representado mediante la fórmula:

Fórmula 3: $(R''PO_3)_m$

en la que $m = 1-14$, y cada R'' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y, dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R'' cualquiera pueden ser iguales, con la condición de que al menos uno de los grupos R'' no sea hidrógeno.

El símbolo R'', como se usa en la Fórmula 3, representa cualquier grupo orgánico que contiene de 2 a 22 átomos de

carbono o hidrógeno. Estos grupos orgánicos pueden ser lineales o ramificados, sustituidos o sin sustituir y saturados o insaturados. "m" puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 14 y, preferiblemente, "m" es de aproximadamente 4 a aproximadamente 14. Dentro de cualquier molécula, los grupos R" son el mismo resto o pueden ser restos diferentes. Si los grupos R" son todos el mismo resto, no pueden ser hidrógeno. Preferiblemente, al menos uno de los grupos R" será un hexilo lineal o un grupo alifático de octilo o un hexilo ramificado o un grupo alifático de octilo. Los ejemplos de organometafosfatos incluyen etilmetafosfato, propilmetafosfato, butilmetafosfato, hexilmetafosfato y octilmetafosfato.

Los ácidos organofosfóricos de la presente invención pueden utilizarse en sus formas ácidas o de sal. Los ejemplos de sales útiles de la presente invención son las sales de potasio, sodio, amonio y aluminio y las sales formadas con alcanolaminas, tales como trietanolamina de las sustancias identificadas mediante la Fórmula 2 o la Fórmula 3.

Los organopirofosfatos y organopolifosfatos se pueden adquirir en Akzo Nobel o producirse de acuerdo con los procedimientos que se conocen o son fáciles de conocer por los expertos en la técnica. Los organometafosfatos pueden producirse también de acuerdo con los procedimientos que se conocen o son fáciles de conocer por los expertos en la técnica. Ejemplos de estos procedimientos para sintetizar organopirofosfatos, organopolifosfatos y organometafosfatos se describen en Alder, Howard and Woodstock, Willard Chem, Indus., 1942, 51:516, que se incorporan por referencia en el presente documento.

Los ácidos organofosfóricos mencionados anteriormente, que son los tratamientos superficiales de la presente invención, se usarán para tratar las bases pigmentarias y para formar los pigmentos tratados. La expresión "pigmento

tratado" se refiere a cualquier base pigmentaria que se ha tratado o modificado superficialmente. La expresión "pigmento tratado con ácido organofosfórico" se refiere a una base pigmentaria que se ha tratado con los productos de reacción de alcoholes orgánicos y P_2O_2 y/o ácido fosfórico; un organopirofosfato u organopolifosfato de Fórmula 2; un organometafosfato de Fórmula 3; o una mezcla o cualquiera de las sustancias mencionadas anteriormente. Preferiblemente, el nivel de ácido organofosfórico o sal correspondiente que se usa para tratar la base pigmentaria varía de aproximadamente el 0,01 por ciento a aproximadamente el 5 por ciento en peso, basado en el peso de la base pigmentaria; más preferiblemente de aproximadamente el 0,3 por ciento a aproximadamente el 2,0 por ciento; y aún más preferiblemente de aproximadamente el 0,7 por ciento a aproximadamente el 1,2 por ciento.

En el pigmento tratado con ácido organofosfórico, el ácido organofosfórico puede interaccionar con el pigmento en una serie de formas, tales como a través de enlace de hidrógeno y/o uniones covalentes, de tal forma que el tratamiento superficial resista la extracción del pigmento tratado. Los ácidos organofosfóricos que son los productos de reacción de los alcoholes orgánicos y P_2O_5 y/o ácido fosfórico son generalmente mezclas de ésteres mono- y di-sustituídos en combinación con ácido ortofosfórico.

Los procedimientos para preparar un pigmento tratado con ácido organofosfórico se incorporan fácilmente y flexiblemente en los procedimientos de producción de pigmento existentes. Preferiblemente, la combinación de la base pigmentaria y el tratamiento superficial de la invención tendrá lugar a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 270°C. La temperatura específica a la que se combinan la base pigmentaria y el tratamiento superficial depende de la etapa durante el procedimiento de producción del pigmento en la que se añade el tratamiento

superficial. Cuando se usa un ácido organofosfórico para tratar un pigmento de acuerdo con la presente invención, se piensa que un producto secundario es agua. Debido a que el agua es el producto secundario, el ácido organofosfórico puede añadirse en una cualquiera de, o varias de, las operaciones en el procedimiento de producción de pigmento. Por ejemplo, el ácido organofosfórico puede añadirse a una torta de filtración lavada antes del secado por pulverización, a un dispositivo de mezcla de alta intensidad o a un suministro micronizado antes de o concurrente con la micronización. No es tan eficaz añadir el ácido organofosfórico a una suspensión de pigmento antes de la filtración y el lavado, ya que se perderá una parte del ácido organofosfórico tras el lavado del pigmento dependiendo del pH. El ácido organofosfórico puede añadirse a una torta de filtración lavada a temperaturas de funcionamiento del procedimiento normales. Si el ácido organofosfórico es una sustancia sólida, puede disolverse en un disolvente apropiado, tal como agua, alcohol, tetrahidrofurano, etc., antes de añadirse a la base pigmentaria. Es deseable añadir el ácido organofosfórico a una torta de filtración lavada fluidizada con agitación para asegurar la mezcla uniforme del ácido organofosfórico entre las partículas de pigmento. El pH de la torta de filtración fluidizada antes de la adición del ácido organofosfórico no es crítico y son aceptables valores de pH de funcionamiento normal. Estos valores se conocen o son fáciles de conocer por los expertos en la técnica. Si el ácido organofosfórico se añade a un pigmento seco, tal como un producto secante pulverizador o un suministro micronizador, se debe tener cuidado para asegurar la mezcla uniforme del ácido organofosfórico con el pigmento en polvo.

Pueden usarse dispositivos tales como una mezcladora de carcasa en V equipada con una barra intensificadora para

la aplicación del producto orgánico líquido u otros dispositivos de mezcla adecuados conocidos por los expertos en la técnica. Como alternativa, se puede medir el ácido organofosfórico en el micronizador junto con el pigmento en polvo que se va a moler. Las técnicas de micronización con vapor o aire pueden usarse a temperaturas de temperatura ambiente hasta 250°C o mayores, como se conoce o es fácil de conocer por los expertos en la técnica.

Si se añade el ácido organofosfórico de la presente invención a la torta de filtro o al suministro micronizador, se minimizará la pérdida de la parte de producto orgánico del tratamiento superficial y, por lo tanto, mejorará la eficiencia de la fabricación. El pigmento tratado puede molerse con la energía de fluido usando vapor o aire para producir pigmentos acabados que retienen altos niveles del compuesto de ácido organofosfórico, que podría reducir el coste total de la producción del pigmento tratado.

Cuando, por ejemplo, el pigmento es dióxido de titanio, puede añadirse ácido organofosfórico al dióxido de titanio no tratado obtenido a partir de un procedimiento de producción, tal como los procedimientos con cloruro o sulfato. Como alternativa, la base pigmentaria de dióxido de titanio puede tratarse adicionalmente con óxidos de metal adicionales, tales como óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de circonio y similares, usando cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica, antes del tratamiento con el ácido organofosfórico de la presente invención. Además, la base pigmentaria no tratada o el pigmento tratado pueden tratarse en segundo término con polialcoholes, tales como trimetiloletano y trimetilolpropano, o alcanolaminas, tal como trietanolamina.

Una vez se forma el pigmento tratado con ácido organofosfórico, puede combinarse después con un polímero.

La naturaleza del tratamiento superficial de la presente invención permite que los pigmentos tratados se incorporen fácilmente en una matriz de polímero. La expresión "matriz de polímero" se refiere a la sustancia que comprende el polímero y el pigmento tratado. Los polímeros que pueden usarse en la presente invención incluyen polímeros de monómeros de etileno sin sustituir, incluyendo polietileno, polipropileno, polibutileno y copolímeros de etileno con alfa olefinas que contienen de 4 a 12 átomos de carbono o acetato de vinilo; homopolímeros de vinilo, homopolímeros y copolímeros acrílicos, poliamidas, policarbonatos, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estirenos y poliéteres. Otros tipos de polímero adecuado incluyen también polivinilcloruro, poliuretanos, polisulfonas, poliimidas, poliésteres y poliésteres clorados, polioxietilenos, fenólicos, alquídicos, resinas amino, resinas epoxi, resinas fenoxi y resinas acetal.

El pigmento tratado puede combinarse con el polímero y tener una carga de hasta aproximadamente el 85% en peso, basado en el peso de la matriz de polímero. Preferiblemente, se usa una carga de pigmento tratado de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 85% en peso, basado en el peso de la matriz de polímero. Esta carga puede usarse como una mezcla madre. Se entiende que "mezcla madre" se refiere a una mezcla de dos o más sustancias que se mezclan entre sí y después se mezclan con uno o más ingredientes que pueden ser iguales o diferentes a los de las dos primeras sustancias. Los procedimientos para crear una mezcla madre con el pigmento tratado se conocen o son fáciles de conocer por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la mezcla madre puede crearse combinando el pigmento tratado y el polímero usando una Mezcladora BR Banbury.

Se ha descubierto, sorprendente e inesperadamente, que los pigmentos tratados de la invención no generan

potencialmente gases peligrosos o nocivos cuando se usan en combinación con el litopón de carga polimérica, que contiene combinaciones de sulfuro de cinc y sulfato de bario. Se usa litopón, una composición que contiene sulfuro de cinc como una carga y prolongador en diversas composiciones de polímero. Cuando un pigmento de TiO_2 tratado con un polieno fosforilado se pone en contacto con sulfuro de cinc a temperaturas mayores de aproximadamente 20 a 25°C, se generan olores nocivos. En contraste, no se generan olores cuando los pigmentos de la presente invención se ponen en contacto con sulfuro de cinc en las mismas condiciones.

También se ha descubierto, sorprendente e inesperadamente, que los pigmentos tratados de la invención transmiten mayor resistencia al ligamiento a los polímeros en los que se incorporan. El ligamiento, que se cree que es una medida de volatilidad a porcentaje de peso específico de cargas de pigmento y temperaturas de procesamiento, puede manifestarse como un hueco o agujero en una película plástica.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos exponen realizaciones preferidas de la invención. Estas realizaciones son solamente ilustrativas y no se pretende ni debe considerarse que limitan en modo alguno la invención reivindicada. Entre los parámetros descritos en los ejemplos a continuación son evaluaciones de ligamiento y ensayos de dispersión. Los procedimientos usados para describir estos parámetros se exponen antes de los ejemplos específicos.

Evaluaciones de ligamiento

La estabilidad a alta temperatura de polímeros que contienen pigmentos es una propiedad importante de las películas de polímero disponibles comercialmente, especialmente aplicaciones de película de polietileno. El

vaciado o "ligamiento" acompaña el fallo de películas. Se cree que el ligamiento es una medida de la volatilidad a un porcentaje en peso específico de las cargas de pigmento y las temperaturas de procesamiento.

5 Para la presente invención, los ensayos de ligamiento se realizaron sobre muestras de concentrado de TiO_2 al 50% preparadas usando un reómetro de par de torsión controlado por ordenador Haake Rheocord 9000. De esta manera, se mezclaron 125 g de TiO_2 y 125 g de LDPE 722 fabricados por
10 Dow Chemical Company en seco y se añadieron a la cámara de precalentamiento a 75°C con rotores que funcionaban a 50 rpm. Un minuto después de la adición de la mezcla de TiO_2 /LDPE, se aumentó la temperatura de la cámara a 105°C . Se permitió que el calor friccional generado por el
15 procedimiento de mezcla dirigiera la velocidad de incorporación del TiO_2 en el LDPE hasta conseguir una mezcla en estado estacionario. El concentrado se retiró de la cámara de mezcla y se colocó en un Cumberland Crusher para obtener muestras de concentrado granuladas finamente
20 al 50%. Después, las muestras granuladas se transformaron en bolitas en un extrusor de tornillo único de 25 mm Killion con una proporción L/D 20:1, equipado con una matriz de alambre, un baño de agua y un formador de bolitas. Se usó un perfil de temperatura plano de 180°C
25 para extrudir las bolitas de la mezcla madre. Los concentrados granulados se acondicionaron durante 48 horas a 23°C y un 50% de humedad relativa. Después, estos concentrados se depositaron en un Dow Chemical 722 LDPE para conseguir una carga del 20% de TiO_2 en la película
30 final.

Las evaluaciones de ligamiento se realizaron en un extrusor de 2,54 cm (1") equipado con una matriz de ranura de lámina moldeada. Se usó un perfil de temperatura de $329,44^\circ\text{C}$ (625°F) para la matriz, $268,33^\circ\text{C}$ (515°F) para el
35 aro de fleje, $212,78^\circ\text{C}$ (415°F) para la zona 3, $176,67^\circ\text{C}$

(350°F) para la zona 2 y 148,89°C (300°F) para la zona 1. La velocidad del tornillo se estableció a aproximadamente 90 rpm. Se usó un rodillo colado en coquilla de cromo pulido de 25,4 cm, instalado junto con el extrusor para
5 mantener un espesor de película de 75 μm y para enfriar y transportar las películas. La distancia del rodillo colado en coquilla al reborde de la matriz era de aproximadamente 22 mm y la temperatura era de aproximadamente 27°C.

Después de que la mezcla de TiO_2 /LDPE se colocara en
10 la tolva, se permitió que el material se purgara hasta que se observó por primera vez la aparición de una tinta blanca en la película. Para asegurar que se había estabilizado la concentración de TiO_2 en la película, se permitió un intervalo de tiempo de dos minutos antes de que se
15 registraran las observaciones de ligamiento y se obtuviera una muestra de película. Después, el extrusor se purgó con LDPE hasta que la película se volvió transparente. El rendimiento del ligamiento se determinó contando el tamaño relativo y el número de agujeros generados en una muestra
20 de película extendida sobre una superficie oscura. Se usó un sistema de valoración 1,0-3,0. Se dio una valoración de 1 para las películas sin ligamiento, 2 se dio a las películas que mostraban un comienzo de ligamiento y 3 se dio a las películas con un ligamiento extremo. Se usaron
25 incrementos de 0,1 para dar una indicación del rendimiento relativo entre las muestras.

Ensayo de Dispersión

Usando un aparato de extrusión de laboratorio a pequeña escala, se obtuvo una medida de la dispersión de
30 pigmento en los polímeros orgánicos obtenida midiendo la cantidad relativa de pigmentos atrapados en los filtros de los paquetes de filtros del extrusor. Los ensayos se realizaron usando concentrados de TiO_2 al 75% en polietileno de baja densidad preparado usando un mezclador
35 Haake 3000 Rheomix. El mezclador se controló y se supervisó

con un reómetro de par de torsión Haake 9000 Rheocord. Se mezclaron 337,7 gramos de TiO_2 micronizado y 112,6 gramos de NA209 LPDE fabricado por Equistar en seco y se añadieron a la cámara de mezcla a 75°C con rotores que funcionaban a 50 rpm. La temperatura del mezclador se programó para aumentar a 120°C un minuto después de que se introdujera la mezcla en seco a la cámara de mezcla. Después de conseguir una mezcla en estado estacionario, el compuesto se mezcló durante 3 minutos adicionales. El compuesto se retiró de la cámara y se granuló usando un triturador Cumberland.

Los ensayos de dispersión se realizaron usando un extrusor de un solo tornillo Killion, modelo KL-100 equipado con un tornillo 20:1 de longitud con respecto al diámetro. El extrusor se precalentó a $165,56$ (330), $176,67$ (350), $198,89$ (390) y $193,33^\circ\text{C}$ (380°F) de la zona 1 a la matriz, respectivamente, y funcionaba a 70 rpm. Una purga de 1000 gramos de NA952 LDPE fabricado por Equistar se realizó a través del sistema y se instaló un nuevo paquete de filtros. El paquete de filtros que consiste en filtros de malla de 40/500/200/100 desde la matriz hacia el cuello del extrusor. Después de la estabilización de la temperatura, se alimentaron 133,33 gramos de concentrado de TiO_2 granulado al 75% en el extrusor. Esto va seguido de la purga de 1.500 gramos de NA952 a medida que se vaciaba la tolva de suministro. Después de extrudir la purga de LDPE, se retiraron los filtros, se separaron y se ensayaron usando una técnica de recuento relativa a partir de las medidas de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. Se obtuvo el número de recuentos por segundo de TiO_2 para los filtros de malla 100, 200 y 500 en el paquete y en la totalidad para obtener el resultado de la dispersión. Un resultado de menos de 5000 recuentos se considera que representa una dispersión excelente.

Ejemplo 1 - Fosfato Ácido de Octilo Preparado de Acuerdo con la Patente de Estados Unidos N° 4.350.645.

A 65,12 g de 1-octanol (0,5 mol) y 9,0 g de agua (0,5 mol), se le añadió pentóxido de fósforo (70,96 g, 0,5 mol) gradualmente con agitación vigorosa mientras se mantenía la temperatura por debajo de 80°C. La mezcla de reacción se
5 agitó durante 3 horas a 80°C. Posteriormente, se añadieron 65,12 g de 1-octanol (0,5 mol). Se continuó agitando la mezcla durante otras 10 horas a 80°C. Este procedimiento se describe completamente en la Patente de Estados Unidos N° 4.350.645, que se incorpora por referencia en el presente
10 documento.

La mezcla resultante se analizó mediante procedimientos de valoración, seguido de las enseñanzas de la Solicitud de Patente Internacional con Número de Serie PCT/JP95/01891, que se incorpora por referencia en el
15 presente documento y se descubrió que produjo un 63-68% de fosfato ácido de mono octilo, ~21% de fosfato ácido de dioctilo y ~7% de ácido fosfórico.

Ejemplo 2 - Fosfato Ácido de Hexilo

El Ejemplo 1 se repitió usando 1-hexanol en lugar de
20 1-octanol. El producto final contiene la presencia de un 60% de fosfato ácido de monohexilo, un 18% de fosfato ácido de dihexilo y ~12% de ácido fosfórico.

Ejemplo 3 - Matrices de Polímero de TiO₂ Tratado con Fosfato Ácido de Octilo (Procedimiento con Cloruro)

Se añadieron 51,8 ml de una solución de 386,4 g de Al₂O₃/litro de aluminato de sodio a 5000 g del TiO₂ en una suspensión de 350 g/litro con la mezcla a 70°C. El pH se
25 ajustó a 7,0 usando una solución de hidróxido de sodio al 50% y se permitió que la suspensión madurara durante 30
30 minutos.

La suspensión madurada se filtró y se lavó tres veces con alícuotas de 5000 ml de agua desionizada y después se secó durante una noche a 115°C en un horno de secado.

La torta de filtración secada se forzó a través de un
35 tamiz de malla 8 antes del tratamiento con fosfato ácido de

octilo. Se añadieron 8,4 gramos del producto de reacción de octanol, P_2O_5 y ácido fosfórico del Ejemplo 1, gota a gota, a 1200 gramos del TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante era vapor micronizado para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan más adelante en la Tabla 1.

Ejemplo 4 - Matrices de Polímero de TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Octilo (Procedimiento con Sulfato)

Se añadieron 51,8 ml de una solución de 386,4 gramos de Al_2O_3 /litro de aluminato de sodio a 5000 gramos de partículas finas de rutilo TiO_2 en el procedimiento con sulfato en una suspensión de 350 gramos/litro mezclando a 70°C. El pH de la suspensión se ajustó a 7,0 usando una solución de hidróxido de sodio al 50% y se permitió que la suspensión madurara durante 30 minutos. La suspensión madurada se filtró y se lavó tres veces con alícuotas de 5000 ml de agua desionizada a 80°C y se secó durante una noche a 115°C.

La torta de filtración secada se forzó a través de un tamiz de malla 8 en la preparación para el tratamiento con fosfato ácido de octilo. Se añadieron 8,4 gramos del producto de fosfato ácido de octilo gota a gota a partir de una jeringa a 1200 gramos del TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, extendido a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El pigmento en bruto se micronizó con

vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en mezclas madre basadas en TiO_2 al 75% y 50% que contenían polietileno de baja densidad para las evaluaciones de la dispersión y el
5 ligamiento. Los resultados se dan más adelante en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

El rutilo TiO_2 , preparado mediante el procedimiento con cloruro, revestido con alúmina hídrica como se describe
10 en el Ejemplo 3, se trató con trietanolamina al 0,60% en peso basado, en el peso del pigmento seco. El pigmento tratado con trietanolamina se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en mezclas madre de polietileno de baja densidad que contenían TiO_2 al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento.
15 Los resultados se dan más adelante en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

Una base de rutilo TiO_2 en el procedimiento con sulfato se revistió con alúmina como se describe en el
20 Ejemplo 4. El tratamiento orgánico aplicado al TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, en el procedimiento con sulfato fue del 0,60% en peso de trietanolamina, basado en el peso del pigmento seco. El
25 pigmento tratado con trietanolamina se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado. El pigmento acabado se incorporó en mezclas de TiO_2 al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 1 a continuación.

30

TABLA 1

	<u>Dispersión</u>	
	(Recuentos/Segundo)	<u>Ligamiento</u>
Ejemplo 3	1.750	1,7
Ejemplo 4	5.140	1,5

Ejemplo Comparativo	13.700	1,4
1		
Ejemplo Comparativo	24.000	1,2
2		

Los datos ilustran que el rendimiento de dispersión de ambos pigmentos basados en el procedimiento con cloruro y sulfuro, tratados con el producto de reacción de fosfato ácido de octilo (Ejemplos 3 y 4), mejora drásticamente respecto a las bases pigmentarias similares tratadas con un tratamiento orgánico usado de forma convencional y disponible comercialmente, trietanolamina (Ejemplos Comparativos 1 y 2). Además, el excelente rendimiento de dispersión se obtuvo sin ninguna caída significativa en la resistencia al ligamiento. El error típico para la medida del ligamiento es de aproximadamente 0,1 a 0,2.

Ejemplos 5-21: Dispersión y Ligamiento

En los siguientes ejemplos (Ejemplos 5-21), se añadió el fosfato organoácido a una base de rutilo TiO_2 seco en el procedimiento con cloruro tratado además con alúmina al 0,20% en peso antes de la micronización. El éster de fosfato organoácido se añadió como un líquido puro o en una solución, si el fosfato organoácido era un material sólido. El procedimiento de preparación general usado para producir el fosfato organoácido, la base pigmentaria tratada con alúmina, fue como sigue:

Se añadieron 25,9 ml de una solución de 386,4 gramos de Al_2O_3 /litro de aluminato de sodio con mezcla a 5000 gramos del TiO_2 en una suspensión de 350 gramos/litro a 70°C. El pH se ajustó a 7,0 usando una solución de hidróxido de sodio al 50% y se permitió que la suspensión madurara durante 30 minutos.

La suspensión madurada se filtró y se lavó tres veces con alícuotas de 5000 ml con agua desionizada a 80° y después, se secó durante una noche a 115°C en un horno de

secado. La torta de filtración secada se forzó a través de un tamiz de malla 8 antes del tratamiento con el fosfato organoácido. La cantidad deseada de fosfato organoácido se añadió gota a gota a 1200 gramos del TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. Si el fosfato organoácido era un material sólido, se disolvió en tetrahidrofurano (THF) antes de la aplicación del pigmento seco y se permitió que el THF se evaporase. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

Ejemplo 5 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Octilo al 0,9%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de octilo al 0,9% preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados de dispersión fueron 780 recuentos XRF de TiO_2/s y el ligamiento se valoró a 1,5.

Ejemplo 6 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Octilo al 1,1%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de octilo al 1,1% preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados de dispersión fueron 1.080 recuentos XRF de TiO_2/s y el ligamiento se valoró a 1,3.

Ejemplo 7 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Hexilo al 0,9%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de hexilo al 0,9% preparado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2 y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados de dispersión fueron 1.260 recuentos XRF de TiO_2/s y el ligamiento se valoró a 1,3.

Ejemplo 8 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Hexilo al 1,1%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de hexilo al 1,1% preparado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2 y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados de dispersión fueron 1.310 recuentos XRF de TiO_2/s y el ligamiento se valoró a 1,2.

Ejemplo 9 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Butilo al 0,5%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de butilo al 0,5% obtenido en Albright and Wilson Americas y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso de para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 12.720 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 10 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Butilo al 0,7%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el

procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de butilo al 0,7% obtenido en Albright and Wilson Americas y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso de para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 2.180 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 11 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Butilo al 0,9%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de butilo al 0,9% obtenido en Albright and Wilson Americas y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso de para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 1.030 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 12 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de 2-Etilhexilo al 0,9%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de 2-etilhexilo al 0,9%, que estaba disponible comercialmente en Specialty Industrial Products, Inc. con el nombre comercial Sipophos 2EHP y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 790 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 13 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de 2-Etilhexilo al 1,1%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de 2-etilhexilo al 1,1%, que estaba disponible comercialmente en Specialty Industrial Products, Inc. con

el nombre comercial Sipophos 2EHP y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 280 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 14 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Cetilo al 0,9%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de cetilo al 0,9%, que estaba disponible comercialmente en Colonial Chemical Company con el nombre comercial Colafax CPE y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 15.140 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 15 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Cetilo al 1,1%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de cetilo al 1,1%, que estaba disponible comercialmente en Colonial Chemical Company con el nombre comercial Colafax CPE y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 2.970 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 16 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Oleílo al 0,7%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de oleílo al 0,7%, que estaba disponible

comercialmente en Albright & Wilson Americas con el nombre comercial DURAPHOS APO-128 y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 25.730 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 17 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Oleílo al 0,9%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de oleílo al 0,9%, que estaba disponible comercialmente en Albright & Wilson Americas con el nombre comercial DURAPHOS APO-128 y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 20.720 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 18 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Bis(2-etilhexilo) al 0,5%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de bis(2-etilhexilo) al 0,5%, que estaba disponible comercialmente en Albright & Wilson Americas y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 5.610 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 19 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Bis(2-etilhexilo) al 0,7%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de bis(2-etilhexilo) al 0,7%, que estaba disponible

comercialmente en Albright & Wilson Americas y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 1.120 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 20 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Bis(2-etilhexilo) al 0,9%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de bis(2-etilhexilo) al 0,9%, que estaba disponible comercialmente en Albright & Wilson Americas y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 1.530 recuentos XRF de TiO_2/s .

Ejemplo 21 - TiO_2 Tratado con Fosfato Ácido de Bis(2-etilhexilo) al 1,1%

La base pigmentaria preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se trató con fosfato ácido de bis(2-etilhexilo) al 1,1%, que estaba disponible comercialmente en Albright & Wilson Americas y se micronizó con vapor para producir el producto final. El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% en peso para la evaluación de la dispersión. El resultado de la dispersión fue 1.070 recuentos XRF de TiO_2/s .

Reactividad de Sulfuro de Cinc

Ejemplo 22 - Sulfuro de Cinc y Polienos Fosforilados

Se colocaron 5 gramos de un producto de pigmento que comprende dióxido de titanio y un polieno fosforilado en un vial sellado con 1 g de sulfuro de cinc. El vial se calentó a 195°C durante 10 minutos. Los vapores nocivos que emanaban del vial se inyectaron en un CG-EM Hewlett-Packard

y se detectaron disulfuro de dimetilo y trisulfuro de dimetilo.

Ejemplo 23 - TiO_2 Tratado con Sulfuro de Cinc y Fosfato Ácido de Octilo

- 5 Se colocaron 5 gramos del pigmento como se preparó en el Ejemplo 3 en un vial sellado con 1 g de sulfuro de cinc. El vial se calentó a 195°C durante 10 minutos. No se detectaron olores nocivos ni se detectaron componentes de azufre a través del CG-EM.

10 **EXTRACCIÓN DE LOS PIGMENTOS ACABADOS**

Las muestras de los pigmentos acabados de los Ejemplos 3 y 4 se extrajeron usando procedimientos de extracción Soxhlet con hexano, tetrahidrofurano y una mezcla de etanol:agua 10%:90% (p/p) como disolventes de extracción.

- 15 Los contenidos de carbono de los pigmentos secados se determinaron tanto antes como después de la extracción. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>
% de Carbono		
teórico	0,31	0,31
antes de la extracción	0,28	0,28
después de la extracción	0,28	0,27
con hexano		
después de la extracción	0,29	0,27
con THF		
después de la extracción	0,28	0,25
con EtOH:H ₂ O		

20

En base a los resultados de la extracción, el fosfato organoácido se une fuertemente de forma aparente al pigmento de TiO_2 , ya que los niveles de carbono del pigmento tratado no se ven afectados significativamente por

la extracción. Además, el fosfato ácido de octilo parece no estar hidrolizado de forma apreciable durante el procedimiento de micronización de vapor a alta temperatura, ya que sobre el 90% del carbono añadido permanece unido al pigmento después de la micronización. Sería de esperar que la hidrólisis del fosfato ácido liberara octanol, que es volátil y se evaporaría durante la micronización.

Ejemplo 24 - Forma de Ácido de Caprilpirofosfato

La forma de ácido de caprilpirofosfato se preparó a partir de su sal de sodio correspondiente (adquirida en Chem Service, Inc. P.O. Box 599, West Chester, Pa, 19381; N° de Catálogo S-481) de acuerdo con el siguiente procedimiento: Una parte de la sal de sodio (~37 g) se disolvió en agua y se acidificó con HCl concentrado hasta un pH<2. Después, la mezcla de reacción resultante se extrajo con 3x200 ml de éter dietílico. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con 5x200 ml de agua y después se secaron sobre MgSO₄ anhidro. La capa de éter se decantó y el agente de secado restante se lavó con 50 ml de éter dietílico y se decantó el éter. Los extractos de éter combinados se evaporaron en un rotavapor a temperatura ambiente. El residuo restante se usó para el tratamiento superficial de TiO₂.

Ejemplo 25: Forma de Ácido de Caprilpirofosfato

Se añadieron 51,8 ml de una solución de 386,4 gramos de Al₂O₃/litro de aluminato de sodio a 5000 gramos de producto oxidante de TiO₂ en una suspensión de 350 gramos/litro mezclando a 70°C. El pH se ajustó a 7,0 usando una solución de hidróxido de sodio al 50% y se permitió que la suspensión madurara durante 30 minutos.

La suspensión madurada se filtró y se lavó tres veces con alícuotas de 5000 ml de agua desionizada a 80°C y después se secó durante una noche a 115°C en un horno de secado. La torta de filtración secada se forzó a través de un tamiz de malla 8 antes del tratamiento con

caprilpirofosfato.

Se añadieron 10,75 g de la forma de ácido de caprilpirofosfato, preparada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 24, gota a gota, a 980 gramos del
5 TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, que se aplicó a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El
10 material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% de para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los
15 resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 26: Forma de Ácido de 2-Etilhexilpirofosfato

La forma de ácido de 2-hetilhexilpirofosfato se preparó a partir de su sal de sodio correspondiente (adquirida en Chem Service, Inc. P.O. Box 599, West
20 Chester, Pa, 19381; N° de Catálogo S-480) de acuerdo con el siguiente procedimiento: Una parte de la sal de sodio (~37 g) se disolvió en agua y se acidificó con HCl concentrado hasta un $\text{pH} < 2$. Después, la mezcla de reacción resultante se extrajo con 3x200 ml de éter dietílico. Las capas orgánicas
25 combinadas se lavaron con 5x200 ml de agua y después se secaron sobre MgSO_4 anhidro. La capa de éter se decantó y el agente de secado restante se lavó con 50 ml de éter dietílico y se decantó el éter. Los extractos de éter combinados se evaporaron en un rotavapor a temperatura
30 ambiente. El residuo restante se usó para el tratamiento superficial de TiO_2 .

Ejemplo 27: Forma de Ácido de 2-Etilhexilpirofosfato

Se añadieron 11,20 gramos de la forma de ácido de 2-hetilhexilpirofosfato preparados en el ejemplo 26, gota a
35 gota, a 1000 gramos del TiO_2 revestido con alúmina, seco,

de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% de para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 28: Sal de Sodio de Caprilpirofosfato

Se disolvieron 15,08 gramos de la sal de sodio de caprilpirofosfato obtenida en Chem Service, Inc., N° de catálogo S-481 en 30,9 gramos de agua desionizada. La solución acuosa se añadió gota a gota a 1000 gramos de TiO₂ revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% de para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 29: Sal de Sodio de Caprilpirofosfato

Se disolvieron 18,38 gramos de la sal de sodio de caprilpirofosfato obtenidos en Chem Service, Inc., N° de catálogo S-481, en 33,1 gramos de agua desionizada. La solución acuosa se añadió gota a gota a 1000 gramos de TiO₂ revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a

un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material
5 resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los
10 resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 30: Sal de Sodio de Polifosfato de 2-Etilhexilo

Se disolvieron 15,05 gramos de la sal de sodio de polifosfato de 2-etilhexilo obtenidos en Chem Service, Inc., N° de catálogo S-480, en 26,9 gramos de agua
15 desionizada. La solución acuosa se añadió gota a gota a 1000 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una
20 botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los
25 resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 31: Forma de Ácido de Dihexilpirofosfato

La forma de ácido de dihexilpirofosfato se preparó de acuerdo a Alder, Howard and Woodstock, Willard. Chem. Industries, 1942, 51, 516 con las siguientes
30 consideraciones: se añadieron 28,4 gramos de P_2O_5 a 40,8 gramos de 1-hexanol con agitación, usando una barra agitadora o un agitador mecánico. No se empleó enfriamiento
35 durante la reacción. La temperatura alcanzada fue tan alta

como ~125-145°C durante la mezcla del P_2O_5 con el alcohol y la reacción se consideró completa cuando la temperatura disminuyó a temperatura ambiente.

Se disolvieron 10,89 gramos de la forma de ácido de dihexilpirofosfato preparado de acuerdo con el procedimiento anterior en 16,6 gramos de tetrahidrofurano. La solución en tetrahidrofurano de dihexilpirofosfato se añadió gota a gota a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se aplicó a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% de para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 3.

20 Ejemplo 32: Forma de Ácido de Dihexilpirofosfato

Se disolvieron 14,52 gramos de la forma de ácido de dihexilpirofosfato preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 31 en 21,7 gramos de tetrahidrofurano. La solución de tetrahidrofurano de dihexilpirofosfato se añadió gota a gota a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las

evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 33: Forma de Ácido de Dioctilpirofosfato

La forma de ácido de dioctilpirofosfato se preparó de acuerdo con Alder, Howard and Woodstock, Willard. Chem. Industries, 1942, 51, 516 con las siguientes consideraciones:

se añadieron 28,4 gramos de P_2O_5 a 52,0 gramos de 1-octanol con agitación usando una barra agitadora o un agitador mecánico. No se empleó enfriamiento durante la reacción. La temperatura alcanzada fue tan alta como $\sim 125-145^\circ C$ durante la mezcla del P_2O_5 con el alcohol y la reacción se consideró completa cuando la temperatura disminuyó a temperatura ambiente.

Se añadieron 10,80 gramos de la forma de ácido de dioctilpirofosfato preparados de acuerdo con el procedimiento anterior, gota a gota, a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% de para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 34: Forma de Ácido de Dioctilpirofosfato

Se añadieron 14,54 gramos de la forma de ácido de dioctilpirofosfato preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 10, gota a gota, a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se

aplicó a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% de para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 35: Sal de Potasio de Dihexilpirofosfato

La sal de potasio de dihexilpirofosfato se preparó disolviendo partes de la forma de ácido de dihexilpirofosfato, preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 31, en etanol que contenía fenolftaleína. Se añadió una solución de KOH etanólica aproximadamente 0,5 M, gota a gota, a la solución de dihexilpirofosfato hasta que la mezcla de reacción se volvió ligeramente rosa. Después, la solución resultante se secó en un rotavapor a temperatura ambiente. El residuo restante se usó para el tratamiento superficial del pigmento de TiO_2 .

Se disolvieron 11,17 gramos de la sal de potasio de dihexilpirofosfato, preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, en 78,0 gramos de tetrahidrofurano. La solución en tetrahidrofurano de la sal de potasio de dihexilpirofosfato se añadió gota a gota a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo al ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en polietileno de baja densidad en mezclas madre al 75% y 50% para las evaluaciones de la dispersión y el ligamiento. Los resultados se dan en la Tabla 3.

5 Ejemplo 36: Forma de Ácido de Pentaoctiltripolifosfato

La forma de ácido de pentaoctiltripolifosfato se preparó de acuerdo con Alder, Howard and Woodstock, Willard. Chem. Industries, 1942, 51, 516 con las siguientes consideraciones: se añadieron 17,0 gramos de P_2O_5 a 26,0
10 gramos de 1-octanol con agitación usando una barra agitadora o un agitador mecánico. No se empleó enfriamiento durante la reacción. La temperatura alcanzada fue tan alta como ~125-145°C durante la mezcla del P_2O_5 con el alcohol y la reacción se consideró completa cuando la temperatura
15 disminuyó a temperatura ambiente.

Se disolvieron 10,85 gramos de la forma de ácido de pentaoctiltripolifosfato, preparada de acuerdo con el procedimiento anterior, en 43,9 gramos de tetrahidrofurano. La solución en tetrahidrofurano de pentaoctiltripolifosfato
20 se añadió gota a gota a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de
25 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se dan en la Tabla 3.

30 Ejemplo 37: Forma de Ácido de Pentaoctiltripolifosfato

Se disolvieron 13,27 gramos de la forma de ácido de pentaoctiltripolifosfato, preparada de acuerdo con el procedimiento anterior, en 40,2 gramos de tetrahidrofurano.
35 La solución en tetrahidrofurano de pentaoctiltripolifosfato

se añadió gota a gota a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 38: Forma de Ácido de Trioctiltetrapolifosfato

La forma de ácido de trioctiltetrapolifosfato, se preparó de acuerdo a Alder, Howard and Woodstock, Willard. Chem. Industries, 1942, 51, 516 con las siguientes consideraciones: se añadieron 28,4 gramos de P_2O_5 a 39,0 gramos de 1-octanol con agitación, usando una barra agitadora o un agitador mecánico. No se empleó enfriamiento durante la reacción. La temperatura alcanzada fue tan alta como $\sim 125\text{-}145^\circ\text{C}$ durante la mezcla del P_2O_5 con el alcohol y la reacción se consideró completa cuando la temperatura disminuyó a temperatura ambiente.

Se disolvieron 10,80 gramos de la forma de ácido de trioctiltetrapolifosfato preparado de acuerdo con el procedimiento anterior en 47,1 gramos de tetrahydrofurano. La solución en tetrahydrofurano de trioctiltetrapolifosfato se añadió gota a gota a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó en una mezcla madre

de polietileno de baja densidad al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Ejemplo 39: Forma de Ácido de Trioctiltetrapolifosfato

Se disolvieron 13,28 gramos de la forma de ácido de trioctiltetrapolifosfato, preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 15, en 41,3 gramos de tetrahidrofurano. La solución en tetrahidrofurano de trioctiltetrapolifosfato se añadió gota a gota a 1200 gramos de TiO_2 revestido con alúmina, seco, de tamaño de malla 8, preparado de acuerdo con el ejemplo 25, que se extendió a un espesor de 1 cm sobre la película de polietileno. El pigmento se mezcló y se transfirió a una botella de plástico de boca ancha de 3,79 litros (un galón) y se agitó durante 10 minutos en un molino de rodillos. El material resultante se micronizó con vapor para producir el pigmento acabado.

El pigmento acabado se incorporó a una mezcla madre de polietileno de baja densidad al 75% para la evaluación de la dispersión. Los resultados se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

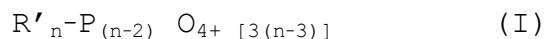
	Dispersión	Ligamiento
Ejemplo 25	570	1,4
Ejemplo 27	840	1,2
Ejemplo 28	690	1,6
Ejemplo 29	550	1,4
Ejemplo 30	870	1,7
Ejemplo 31	1.570	1,5
Ejemplo 32	860	1,2
Ejemplo 33	230	1,2
Ejemplo 34	1.560	1,3
Ejemplo 35	1.760	1,5
Ejemplo 36	1.890	no medido
Ejemplo 37	3.860	no medido
Ejemplo 38	2.240	no medido

	Dispersión	Ligamiento
Ejemplo 39	4.860	no medido
Ejemplo Comparativo 3	13.700	1,4

Los datos en la tabla ilustran que el rendimiento de la dispersión de los pigmentos de TiO_2 , tratados con los fosfatos organoácidos y polifosfatos organoácidos, mejora drásticamente respecto a las bases pigmentarias similares tratadas con un tratamiento orgánico usado de forma convencional disponible comercialmente, trietanolamina (Ejemplo Comparativo 3). Adicionalmente, el excelente rendimiento de dispersión se obtiene sin ninguna caída significativa en la resistencia al ligamiento. El error típico para la medida del ligamiento es de aproximadamente 0,1 a 0,2.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento que comprende una base pigmentaria que se ha tratado con un compuesto de organopirofosfato que tiene la fórmula (I):



en la que $n = 4-14$; y cada R' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y, dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R' cualquiera pueden ser iguales, con la condición de que al menos uno de los grupos R' no sea hidrógeno;

o un compuesto de organometafosfato que tiene la fórmula (II):



en la que $m = 1-14$, y cada R'' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y, dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R'' cualquiera pueden ser iguales, con la condición de que al menos uno de los grupos R'' no sea hidrógeno;

y en la que dicho compuesto de organopirofosfato o dicho compuesto de organometafosfato está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 por ciento a aproximadamente el 5 por ciento en peso, basado en el peso de la base pigmentaria.

2. Un pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la base pigmentaria se selecciona entre el grupo que consiste en dióxido de titanio, caolín, talco, mica y carbonato de calcio.

3. Un pigmento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la base pigmentaria es dióxido de titanio.

4. Un pigmento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la base pigmentaria está tratada con un compuesto

seleccionado entre el grupo que consiste en polialcoholes, alcanolaminas, óxido de aluminio, dióxido de silicio y óxido de circonio.

5 5. Un pigmento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la base pigmentaria está tratada con trimetilpropano o trietanolamina.

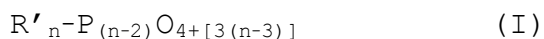
10 6. Un pigmento que comprende una base pigmentaria que se ha tratado con una sal del compuesto de ácido organofosfato de fórmula (I) o (II) de la reivindicación 1.

15 7. Una matriz de polímero comprendida por un polímero y el pigmento de la reivindicación 1.

8. Una matriz de polímero de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el polímero es polietileno.

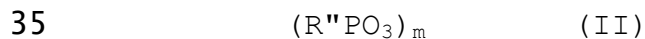
20 9. Una matriz de polímero de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la cantidad del pigmento es de aproximadamente 50 por ciento a aproximadamente 85 por ciento en peso de la matriz de polímero, basado en el peso de la matriz de polímero.

25 10. Un procedimiento para preparar un pigmento, que comprende combinar una base pigmentaria y un compuesto de organopirofosfato que tiene la fórmula (I):



30 en la que $n = 4-14$; y cada R' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y, dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R' cualquiera pueden ser iguales, con la condición de que al menos uno de los grupos R' no sea hidrógeno;

o un compuesto de organometafosfato de la fórmula (II):



- en la que $m = 1-14$, y cada R'' es un grupo orgánico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono o hidrógeno y, dentro de una molécula cualquiera, dos o más grupos R'' cualquiera pueden ser iguales, con la condición de que al menos uno de
- 5 los grupos R'' no sea hidrógeno;
- y en la que dicho compuesto de organopirofosfato o dicho compuesto de organometafosfato está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 por ciento a
- 10 aproximadamente el 5 por ciento en peso de la base pigmentaria, basado en el peso de la base pigmentaria.
11. Un procedimiento para preparar un pigmento que comprende combinar una base pigmentaria con una sal del compuesto de ácido organofosfórico de fórmula (I) o (II) de
- 15 la reivindicación 10.