



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 223 635**

51 Int. Cl.:
C09D 17/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **00987357 .1**
86 Fecha de presentación : **06.12.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1238026**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.09.2002**

54 Título: **Concentrado de pigmentos y procedimiento para su obtención.**

30 Prioridad: **13.12.1999 DE 199 60 122**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.03.2005**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.07.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.07.2007**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Deckers, Andreas;
Weber, Wilhelm;
Weiss, Stefan y
Keene von Koenig, Naria, Edlu**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 223 635 T5

ES 2 223 635 T5

DESCRIPCIÓN

Concentrado de pigmentos y procedimiento para su obtención.

5 La invención se refiere a concentrados de pigmentos, que contienen al menos un pigmento colorante, una cera de polietileno, que se fabrica a partir de etileno y, opcionalmente, de una o varias olefinas con un catalizador de metaloceno, opcionalmente un material sintético termoplástico y, opcionalmente, aditivos, empleándose como metaloceno un compuesto, elegido entre.

10 el dicloruro de etilen-bis-[indenil]-circonio, racémico

el dicloruro de etilen-bis-[4,5,6,7-tetrahidroindenil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metilindenil]-circonio, racémico

15 el dicloruro de tetrametilsilil-bis-[2-Metilindenil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metilbenzo-(4,5)-indenil]-circonio, racémico

20 el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metil-4-*terc.*-butilciclopentadienil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2,3,5-trimetilciclopentadienil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metil-4-fenilindenil]-circonio, racémico

25 el dicloruro de 2,2-isopropiliden-ciclopentadienil-9-flúorenil-circonio,

el dicloruro de difenilmetil-ciclopentadienil-9-flúorenil-circonio;

30 el dicloruro de bis-(*n*-butilciclopentadienil)-circonio,

el dicloruro de bis-[2-metil-4-*terc.*-butilciclopentadienil]-circonio,

el dicloruro de bis-[2,3,5-trimetilciclopentadienil]-circonio,

35 el dicloruro de bis-[indenil]-circonio,

el dicloruro de bis-[2-metilindenil]-circonio,

40 el dicloruro de bis-[2-metilbenzo-(4,5)-indenil]-circonio,

el dicloruro de bis-[4,5,6,7-tetrahidroindenil]-circonio,

el dicloruro de bis-[2-metil-4-fenilindenil]-circonio;

45 el dicloruro de dimetilsilil-*terc.*-butilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

el dicloruro de dimetilsilil-*iso*-propilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

50 el dicloruro de 2,3,5-trimetilsilil-*terc.*-butilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

el dicloruro de dimetilsilil-fenilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

el dicloruro de dimetilsililoxi-tetrametilciclopentadienil-titanio,

55 el dicloruro de 2,3,5-trimetilsililoxi-tetrametilciclopentadienil-titanio,

así como los correspondientes dibromuros y los compuestos de dimetilo.

60 Se comercializa un gran número de pigmentos en forma de un concentrado de pigmento, puesto que esto facilita la elaboración durante el coloreado de los materiales sintéticos. Éstas formulaciones contienen, en general, además del pigmento un agente dispersante, por ejemplo una cera, así como, opcionalmente, un material sintético termoplástico, la mayoría de las veces una poliolefina. El material sintético termoplástico se denomina también como polímero de soporte. La cera sirve para distribuir el pigmento, de una manera fina, en la formulación y para estabilizarlo con ésta
65 distribución. Una formulación usual en el comercio de un concentrado de pigmentos de éste tipo ("mezcla madre") contiene un 25% en peso de pigmento, un 10% en peso de cera y un 65% en peso de un material sintético de polietileno. Como cera se emplea, frecuentemente, una cera de polietileno, que puede obtenerse por ejemplo mediante

ES 2 223 635 T5

polimerización por medio de radicales o catálisis de Ziegler-Natta. La cera de polietileno puede modificarse de manera polar, por ejemplo, mediante oxidación. Las proporciones entre los componentes individuales pueden modificarse perfectamente dentro de ciertos límites.

5 La condición previa decisiva para poder aplicar un concentrado de pigmento de éste tipo consiste en la elección correcta de los componentes de la cera. Aún cuando no es colorante en sí misma influye sobre el brillo del concentrado de pigmento. Para datos más precisos véase por ejemplo el folleto de producción “Luwax® -Aplicación en concentrados de pigmentos” sobre las ceras de polietileno de la firma BASF AG.

10 Los aglomerados de pigmento deben ser perfectamente humedecidos por la cera, para que se impida una formación de grumos del aglomerado. Un número reducido de aglomerados de pigmento de mayor tamaño contribuye menos al efecto colorante del pigmento correspondiente que un mayor número de aglomerados de pigmentos de tamaño pequeño.

15 Por lo tanto una tarea consiste en no permitir que se formen durante el proceso de formulación grandes aglomerados de pigmento. Además es deseable separar los pigmentos aglomerados eventualmente formados previamente y subdividirlos en las denominadas partículas primarias. Finalmente deben permanecer las partículas primarias separadas incluso después del procedimiento de formulación y no deben agregarse de nuevo por refrigeración.

20 Para ello se exigen varios requisitos a la cera. Uno de éstos requisitos se refiere a la viscosidad de la fusión. La viscosidad de la fusión debe ser tan baja como sea posible con el fin de que, durante la formulación, que se lleva a cabo usualmente por mezclado a una temperatura situada por encima de la temperatura de fusión de la cera, pueda penetrar la cera fundida perfectamente a través de las cavidades huecas hasta el interior de los aglomerados del pigmento. Mediante las fuerzas de cizalla, ejercidas de éste modo, se lleva a cabo una disociación más fácil de los aglomerados
25 en las partículas primarias.

También debe ser buena la capacidad de humectación de la cera.

En una cera pueden incorporarse grupos polares básicamente mediante varias etapas de procedimiento.

30 Un método consiste en degradar parcialmente la cera mediante el oxígeno del aire o mediante compuestos peroxi. Como compuestos peroxi pueden emplearse, por ejemplo, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o peróxidos de dialquilo. Mediante los métodos de degradación parcial se incorporan grupos hidroxilo y grupos carboxilo, a modo de grupos polares, en las macromoléculas. Estos grupos polares están distribuidos irregularmente sobre la molécula, con lo cual
35 no es óptima la capacidad de humectación de las cadenas moleculares de la cera.

Otro método consiste en utilizar comonomeros tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico o acetato de vinilo, que pueden saponificarse de manera opcional. El inconveniente de éste procedimiento consiste en que los comonomeros polares pueden actuar como venenos del catalizador para los catalizadores del tipo Ziegler-Natta y, por lo tanto, los catalizadores pierden actividad. Otro inconveniente consiste en que los comonomeros no se incorporan homogéneamente en la cera. Usualmente se incorporan los comonomeros, de manera preferente, en las moléculas de cadena corta, lo cual conduce a propiedades de la cera no unitarias, indeseadas.

40 Se ha observado que muchos concentrados de pigmentos presentan un brillo insuficiente para aplicaciones de alta calidad. La solución de éste problema se consigue sólo de forma limitada mediante una mayor proporción de pigmento. En el precio de fabricación de un concentrado de pigmento juega un papel decisivo el precio del pigmento. Por lo tanto una proporción más elevada de pigmento sería un inconveniente económico.

45 A la inversa, puede ser incluso deseable, para aplicaciones que no sean de una calidad tan alta, poner a disposición un concentrado de pigmento equivalente, que presente menores proporciones del pigmento caro.

Se conoce por la publicación EP-A 0 890 584 el empleo de ceras de metaloceno-polipropileno con un índice de isotacticidad mayor que el 70% para mezclas madre. El inconveniente del empleo de una cera de metaloceno-polipropileno consiste, sin embargo, en que se necesitan isómeros racémicos especiales del metaloceno para la fabricación
55 del propileno isotáctico. Así pues, debe separarse, en primer lugar, el isómero meso, que se obtiene en el caso de las síntesis usuales y, a continuación, o bien se elimina o se transforma en otra etapa en el racemato deseado.

Finalmente se ha observado que en el caso de elevadas concentraciones de pigmentos ya no aumenta esencialmente el brillo de la mezcla madre, lo cual se debe a una calidad de la dispersión que ya no es perfecta. Los aglomerados mal dispersados pueden detectarse por ejemplo mediante microscopía.

Así pues existía la tarea de:

65 - poner a disposición concentrados de pigmentos, con los cuales pudiesen colorearse cuerpos moldeados de materiales sintéticos y estructuras planas de materiales sintéticos, que pudiesen fabricarse fácilmente y que presentasen un brillo mejor -comparación con el estado de la técnica- sin que tuviese que aumentarse el porcentaje en pigmento,

ES 2 223 635 T5

- poner a disposición un procedimiento para la obtención de éstos concentrados,
- fabricar cuerpos moldeados en material sintético y estructuras planas de material sintético, que estén coloreados con los concentrados de pigmentos según la invención, y
- encontrar un procedimiento para el coloreado de materiales sintéticos termoplásticos y cuerpos moldeados con los concentrados según la invención.

Se ha encontrado que pueden emplearse las ceras de metaloceno-poliétileno como agentes dispersantes en concentrados de pigmentos de una manera claramente mejor que las ceras de polietileno convencionales.

En éste caso los concentrados de pigmentos (“mezclas madre”) contienen los siguientes componentes:

- al menos un pigmento colorante, eligiéndose los pigmentos colorantes entre los pigmentos colorantes inorgánicos u orgánicos.

Ejemplos de pigmentos inorgánicos son

- blanco de zinc, sulfuro de zinc, litopón, blanco de plomo, sulfato de plomo, creta, dióxido de titanio;
- amarillo de óxido de hierro, amarillo cadmio, amarillo de níquel-titanio, amarillo de cromo-titanio, amarillo de cromo, cromato de plomo, vanadato de bismuto, amarillo de Nápoles o amarillo de zinc,
- azul ultramarino, azul cobalto, azul de manganeso, azul de hierro,
- verde ultramarino, verde cobalto, óxido de cromo (verde de óxido de cromo);
- violeta ultramarino, violeta de cobalto, violeta de manganeso;
- rojo ultramarino, rojo de molibdato, rojo cromo, rojo cadmio;
- pardo de óxido de hierro, pardo de cromo-hierro, pardo de zinc-hierro, pardo de manganeso-titanio;
- negro de óxido de hierro, negro de hierro-manganeso, negro espinela, hollín;
- espinela anaranjada y corindón, anaranjado de cadmio, anaranjado de cromo, molibdato de plomo;
- aluminio o aleaciones de Cu/Zn;

Ejemplos de pigmentos orgánicos son

- ftalocianinas metálicas tales como azul de ftalocianina o verde de ftalocianina, además rojo perileno, amarillo de diarilo, amarillo de isoindolina, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de quinacridona, pigmentos de bencimidazolona, verde malaquita, tioíndigo, pigmentos monoazoicos, pigmentos disazoicos, pigmentos azoicos barnizados, pigmentos de naftol AS, pigmentos de bencimidazolona, dicetopirrolpirroles, indantrona, pigmentos de azocondensación, pigmentos de disazocondensación, pigmentos de antraquinona, pirazonas, perinonas, pigmentos de aminocetona, índigo o pigmentos de trifenilmetano.

Recopilaciones sobre los pigmentos inorgánicos y orgánicos usuales se encuentran, por ejemplo, en la publicación de K. Leissler y G. Rösch, *Kunststoffe* **1996**, 86, 965 así como en la publicación *Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie*, 4ª edición, Stichworte: Pigmente: Einleitung; tomo 18, página 547 y siguientes, *Organische Pigmente*, tomo 18, página 661 y siguientes; Thieme Verlag Stuttgart, 1977. Pueden fabricarse concentrados con un pigmento así como también con mezclas de dos, tres o varios pigmentos diferentes.

- ceras de polietileno, estando constituidas éstas ceras de polietileno por una masa de tipo céreo constituida por polietileno o por copolímeros del etileno respectivamente con 0 hasta 20% en moles de uno o varios comonómeros tales como propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-undeceno. Es preferente la cera de polietileno con 0 hasta 10% en moles de propeno, de 1-buteno, 1-penteno o de 1-hexeno. El peso molecular medio M_w de éstas ceras de poliolefina entre 500 y 20.000 g, preferentemente entre 2.000 y 10.000 g y, de forma especialmente preferente, entre 3.000 y 8.000 g. Los valores Q se encuentran en el intervalo desde 1,5 hasta 5, preferentemente desde 1,8 hasta 3,5 y, de forma especialmente preferente, desde 2 hasta 3. El punto de fusión de éstas ceras es de 80 hasta 165°C, preferentemente de 100 hasta 140°C y, de forma especialmente preferente, de 105 hasta 120°C.
- Opcionalmente un material sintético termoplástico a modo de polímero de soporte, estando constituido éste material sintético, por ejemplo, por polietileno, polipropileno, poliestireno, polioximetileno, copolímeros de poliestireno así como copolímeros de estireno-butadieno, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-esti-

ES 2 223 635 T5

reno o cloruro de polivinilo así como copolímeros de etileno con 0,1 hasta 20% en moles de 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-undeceno;

- Opcionalmente de 0 hasta 10% en peso de aditivos tales como antioxidantes; son preferentes antioxidantes tales como por ejemplo los fenoles estéricamente impedidos o las aminas estéricamente impedidas "HALS"; son muy especialmente preferentes los fenoles estéricamente impedidos de la marca Irganox® de la firma Ciba.

Las proporciones cuantitativas de los diversos componentes pueden variar dentro de amplios límites. En éste caso se ajustarán entre sí las proporciones cuantitativas de tal manera que se sumen para dar en conjunto el 100% en peso.

- El pigmento o los pigmentos se emplearán en cantidades mínimas de un 1% en peso, preferentemente de un 5% en peso y, de forma especialmente preferente, de un 10% en peso. Con proporciones menores no puede conseguirse una intensidad de color suficiente. Como límite superior debe citarse el 60% en peso, especialmente el 45% en peso, puesto que los pigmentos son el componente más caro de los concentrados de los pigmentos.

- La cera se emplea en los concentrados de pigmentos que contengan polímero de soporte, al menos en un 1% en peso, siendo preferentes contenidos de al menos un 2% en peso, puesto que por debajo de ésta proporción en peso no se garantiza una humectación suficiente del pigmento y del polímero de soporte. En los concentrados de pigmentos, que contengan un polímero de soporte, se empleará como máximo preferentemente un 30% en peso y, de forma especialmente preferente, un 20% en peso, puesto que pueden sufrir las propiedades mecánicas del cuerpo moldeado de material sintético o de la estructura plana, a ser coloreados, debido a una cantidad de cera demasiado alta en el producto final. Como límite superior es conveniente, en tales concentrados de pigmentos, un 90% en peso, que deben fabricarse sin empleo del polímero de soporte. Como mínimo para la proporción de la cera de un concentrado de pigmentos exento de polímero de soporte, debe citarse el 40% en peso, puesto que en otro caso el concentrado sería demasiado caro.

- Opcionalmente se añaden polímeros de soporte. En los casos en los que se utilice polímero de soporte, se utilizará en una proporción de un 30% en peso como mínimo, puesto que de éste modo se facilita la mezcla ulterior del concentrado de pigmentos durante la fabricación de los cuerpos moldeados de material sintético y de las estructuras planas de material sintético. Como límite superior adecuado debe indicarse el 80% en peso.

- Los aditivos se añaden sólo de manera opcional y, en cuyo caso, en pequeñas cantidades. Un límite inferior adecuado para los antioxidantes tal como Irganox® es el 0,1% en peso, puesto que por debajo de ésta cantidad ya no es posible una protección significativa contra la oxidación; es preferente un 0,5% en peso y, de forma especialmente preferente, un 1% en peso. Como límite superior puede citarse el 5% en peso puesto que, en otro caso, se perjudican visiblemente las propiedades de transformación del pigmento debido a los componentes de bajo peso molecular; es preferente un 2% en peso y, especialmente preferente, es el 1,5% en peso. Otra clase de aditivos son sales de plomo tales como por ejemplo sulfato básico de plomo o estearato de plomo o mezclas de los mismos, que pueden añadirse en proporciones respectivamente desde un 0,5 hasta un 2% en peso, preferentemente desde un 1,0 hasta un 1,5% en peso.

Las ceras de metaloceno-polietileno son en sí conocidas. Éstas se han descrito por ejemplo en la publicación EP-A 0 321 851 y en la publicación EP-B 0 602 509. En la publicación EP-B 0 602 509 se divulga un procedimiento para la fabricación de éstas ceras de metaloceno-poliiolefina. Para ello se utilizará a modo de metaloceno un compuesto elegido entre

el dicloruro de etilen-bis-[indenil]-circonio, racémico

el dicloruro de etilen-bis-[4,5,6,7-tetrahidroindenil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metilindenil]-circonio, racémico

el dicloruro de tetrametilsilil-bis-[2-Metilindenil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metilbenzo-(4,5)-indenil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metil-4-terc.-butilciclopentadienil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2,3,5-trimetilciclopentadienil]-circonio, racémico

el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metil-4-fenilindenil]-circonio, racémico

el dicloruro de 2,2-isopropiliden-ciclopentadienil-9-flúorenil-circonio,

el dicloruro de difenilmetil-ciclopentadienil-9-flúorenil-circonio;

el dicloruro de bis-(*n*-butilciclopentadienil)-circonio,

5 el dicloruro de bis-[2-metil-4-*terc.*-butilciclopentadienil]-circonio,

el dicloruro de bis-[2,3,5-trimetilciclopentadienil]-circonio,

el dicloruro de bis-[indenil]-circonio,

10 el dicloruro de bis-[2-metilindenil]-circonio,

el dicloruro de bis-[2-metilbenzo-(4,5)-indenil]-circonio,

15 el dicloruro de bis-[4,5,6,7-tetrahidroindenil]-circonio,

el dicloruro de bis-[2-metil-4-fenilindenil]-circonio;

el dicloruro de dimetilsilil-*terc.*-butilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

20 el dicloruro de dimetilsilil-*iso*-propilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

el dicloruro de 2,3,5-trimetilsilil-*terc.*-butilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

25 el dicloruro de dimetilsilil-fenilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,

el dicloruro de dimetilsililoxi-tetrametilciclopentadienil-titanio,

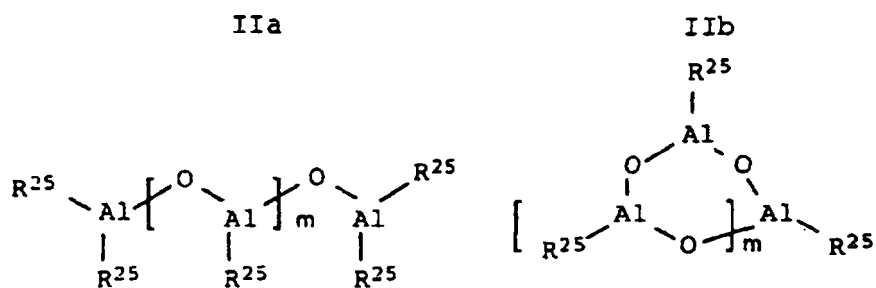
30 el dicloruro de 2,3,5-trimetilsililoxi-tetrametilciclopentadienil-titanio,

así como los correspondientes dibromuros y los compuestos de dimetilo.

Con el fin de que los metallocenos sean catalíticamente activos, tiene que activarse con un compuesto formador de iones metallocenio. Los compuestos formadores de iones metallocenio, adecuados, son compuestos de boro seleccionados con restos electrofilos (por ejemplo trispentaflúorfenilborano, tetraquis-pentaflúorfenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis-pentaflúorfenilborato de tri-*n*-butilamonio, tetraquis-(3,5-bis-perflúormetil)-fenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis-(3,5-bisperflúormetil)-fenilborato de tri-*n*-butilamonio así como tetraquispentaflúorfenilborato de tritilio). Éstos activadores se han divulgado en la publicación EP-A 0 468 537 así como en la publicación EP-A 0 426 638. Son preferentes el tetraquis-pentaflúorfenilborato de dimetilalanilinio, el tetraquispentaflúorfenilborato de tritilio así como el trispentaflúorfenilborano.

Otra clase adecuada de compuestos formadores de iones metallocenio son los aluminoxanos de las fórmulas II a-b (por ejemplo la publicación DE-A 30 07 725).

45 La estructura de los aluminoxanos no se conoce con exactitud. Se trata de productos que se obtienen mediante hidrólisis parcial cuidadosa de aluminioalquilos (véase la publicación DE-A 30 07 725). Éstos productos no se presentan en estado puro sino que lo hacen como mezcla de estructuras de cadena abierta y de cadena cíclica del tipo II a y b. Éstas mezclas se presentan probablemente en un equilibrio dinámico.



En la fórmula II a

65 los restos R²⁵ son

iguales o diferentes e independientemente entre sí

ES 2 223 635 T5

- 5 - alquilo con 1 a 12 átomos de carbono tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, y n-dodecilo; preferentemente alquilo con 1 a 16 átomos de carbono tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, de forma especialmente preferente es metilo;
- 10 - cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; siendo preferentes ciclo-pentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;
- 15 - aralquilo con 7 a 20 átomos de carbono, preferentemente fenilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono tal como bencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo, 1-fenil-propilo, 2-fenil-propilo, 3-fenil-propilo, 1-fenil-butilo, 2-fenil-butilo, 3-fenil-butilo y 4-fenil-butilo, de forma especialmente preferente bencilo, o
- 20 - arilo con 6 a 14 átomos de carbono tal como fenilo, 1-nañtilo, 2-nañtilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-nañtilo y 2-nañtilo, de forma especialmente preferente fenilo; y
- m es un número entero desde 0 hasta 40, preferentemente desde 0 hasta 25 y de forma especialmente preferente desde 0 hasta 22.

En la literatura se tratan ocho estructuras de tipo jaula para los aluminóxanos (Y. Koide, S.G. Bott, A.R. Barron *Organometallics* **1996**, *15*, 2213-26; A.R. Barron *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 15-25). Independientemente del aspecto que tenga realmente la estructura de los aluminóxanos, éstos son adecuados como activadores para los metalocenos.

Los metalocenos y los compuestos formadores de iones de metalocenio forman, en conjunto, un sistema catalítico. Mediante adición de otro compuesto de alquilaluminio de la fórmula general $Al(R^{25})_3$ puede aumentarse todavía más la actividad de éste sistema catalítico.

Mediante la adición de otro alquilaluminio no solamente se aumenta la actividad del sistema catalítico. El alquilaluminio actúa también en forma de regulador del peso molecular. Otro regulador eficaz del peso molecular es el hidrógeno. Además puede regularse específicamente el peso molecular mediante la temperatura de la reacción y el tiempo de residencia.

Los procedimientos modernos para la fabricación a escala industrial de ceras de poliolefina son los procedimientos en disolución, los procedimientos en suspensión, los procedimientos de polimerización en la masa en monómero líquido o supercrítico así como procedimientos en fase gaseosa, pudiendo ser constituidos éstos últimos por fases gaseosas agitadas o por procedimientos con lecho fluidificado en fase gaseosa.

Con el fin de que los metalocenos puedan emplearse en los procedimientos en suspensión, en los procedimientos de polimerización en la masa o en los procedimientos en fase gaseosa, es ventajoso inmovilizarlos sobre un soporte sólido. En otro caso pueden producirse problemas de morfología del polímero (trozos, depósitos sobre las paredes, obstrucciones en las conducciones o intercambiadores de calor), que obligan a desconectar la instalación.

El sistema catalítico constituido por metaloceno y activador puede depositarse perfectamente sobre un soporte sólido. Como materiales de soporte entran en consideración, por ejemplo, óxidos metálicos porosos de los metales de los grupos 2-14 o mezclas de los mismos, además silicatos estratificados así como también halogenuros sólidos de metales de los grupos 1, 2 y 13. Ejemplos preferentes de óxidos metálicos de los grupos 2-14 son SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO y ZnO . Los silicatos estratificados preferentes son montmorillonita o bentonita; los halogenuros preferentes son $MgCl_2$ o AlF_3 amorfo.

Los materiales de soporte especialmente preferentes son geles de sílice esféricos y geles de aluminosilicatos de la fórmula general $SiO_2 \cdot a Al_2O_3$ en la que a significa, en general, un número en el intervalo desde 0 hasta 2, preferentemente desde 0 hasta 0,5. Tales geles de sílice pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo Silica Gel 332 o S 2101 de la firma W. R. Grace.

Como tamaño de las partículas del material de soporte se han acreditado diámetros medios de las partículas de 1 a 300 μm , preferentemente desde 20 hasta 80 μm , determinándose el diámetro de las partículas por medio de los métodos conocidos tales como métodos por tamizado. El volumen de los poros de éstos soportes se encuentra desde 1,0 hasta 3,0 ml/g, preferentemente desde 1,6 hasta 2,2 ml/g y, de forma especialmente preferente, desde 1,7 hasta 1,9 ml/g. La superficie BET se encuentra comprendida entre 200 y 750 m^2/g , preferentemente entre 250 y 400 m^2/g .

Para eliminar las impurezas adheridas alrededor del material de soporte, especialmente la humedad, los materiales de soporte pueden calentarse como paso previo a su dopaje, siendo adecuadas temperaturas desde 45 hasta 1.000°C. Las temperaturas desde 100 hasta 750°C son especialmente adecuadas para los geles de sílice y para los otros óxidos metálicos; para soportes de $MgCl_2$ son preferentes intervalos de temperatura desde 50 hasta 100°C. Éste calentamiento debe llevarse a cabo durante un espacio de tiempo de 0,5 hasta 24 horas, siendo preferentes tiempos de calentamiento

ES 2 223 635 T5

desde 1 hasta 12 horas. Las condiciones de presión no son críticas en sí mismas; el calentamiento puede llevarse a cabo a presión atmosférica. Sin embargo, son ventajosas presiones reducidas de 0,1 hasta 500 mbar, siendo especialmente ventajoso un intervalo desde 1 hasta 100 mbar y siendo muy especialmente ventajoso un intervalo desde 2 hasta 20 mbar. También es posible un tratamiento químico previo del material de soporte.

Para el dopaje del catalizador se procede, en general, de tal manera, que el material de soporte se suspende en un agente de suspensión y ésta suspensión se combina con la solución del sistema complejo. En éste caso el volumen del agente de suspensión equivale a 1 hasta 20 veces el volumen de los poros del soporte para el catalizador. A continuación puede separarse del medio de suspensión por medio de un método adecuado, tal como filtración, centrifugado o concentración por evaporación.

Las ceras de poliolefina, obtenidas con ayuda de uno de los catalizadores de metaloceno anteriormente citados, según uno de los procedimientos de polimerización citados, pueden elaborarse por medio de diversos métodos para dar mezclas madre, las cuales tienen en común que la cera y el polímero de soporte se funden en la etapa decisiva, pero no es pigmento, y se incorporan el o los pigmentos así como los aditivos opcionales.

Como paso previo a la mezcla propiamente dicha, los componentes puede someterse opcionalmente a una mezcla previa, para lo cual son especialmente adecuados los mezcladores de tambor o los mezcladores de bamboleo. También pueden llevarse a cabo, opcionalmente, micronizaciones.

En el caso de las mezclas propiamente dichas se distingue entre procedimientos discontinuos y procedimientos continuos. Para los procedimientos discontinuos pueden emplearse simples amasadores; los procedimientos continuos pueden llevarse a cabo por ejemplo en mezcladores rápidos, en extrusoras con un solo husillo, en extrusoras con dos husillos, en amasadoras Buss, en extrusoras con cilindros planetarios, amasadoras abiertas de artesa doble o agitadores rápidos.

A continuación se granulan los concentrados de los pigmentos de manera usual. Para ello pueden utilizarse granuladores de macarrón, en los cuales se refrigera la mezcla en forma de macarrón bajo agua y a continuación se trocean para dar pellets o granulados en el baño de agua o una vez que ha abandonado el baño de agua. Además las placas perforadas son adecuadas como medios de corte ("procedimiento de troceado en caliente").

Para la fabricación de los cuerpos moldeados y de las estructuras planas se procede de tal manera, que en primer lugar se prepara una mezcla constituida por

- desde 0,01 hasta 10% en peso del concentrado de los pigmentos, preferentemente desde 0,5 hasta 5% en peso del concentrado de los pigmentos y, de forma especialmente preferente, desde 0,5 hasta 2,5% en peso del concentrado de los pigmentos, con
- desde 90 hasta 99,99% en peso de polímero, preferentemente desde 95 hasta 99,5 y de forma especialmente preferente desde 97,5 hasta 98,5% en peso de polímero así como, opcionalmente,
- desde 0 hasta 5% en peso de aditivos, siendo los aditivos preferentes los antioxidantes o los biocidas.

Como polímeros son adecuados: polietileno, polipropileno, poliestireno, polioximetileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, polimetacrilato de metilo, poliétersulfonas, polisulfonas, poliétersulfonas, copolímeros de poliestireno, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamidas tales como nylon-6 o nylon-6,6, cloruro de polivinilo así como copolímeros de etileno con 0,1 hasta 20% en moles de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno o 1-undeceno. En éste caso pueden ser iguales, pero no tienen porque serlo, los polímeros a ser coloreados y el polímero de soporte de la mezcla madre.

Para la mezcla del concentrado de los pigmentos con los polímeros así como, opcionalmente, con los aditivos pueden emplearse especialmente los mismos procedimientos que para la fabricación de la propia mezcla madre. En el caso de los procedimientos discontinuos pueden emplearse también simples amasadores; los procedimientos continuos pueden llevarse a cabo por ejemplo en mezcladoras rápidas, extrusoras de un solo husillo, extrusoras de dos husillos, amasadoras Buss, extrusoras de rodillos planetarios, amasadoras abiertas de doble artesa o agitadores rápidos. En éste caso son preferentes los procedimientos continuos.

La fabricación de los cuerpos moldeados y de las estructuras planas puede llevarse a cabo mediante colada por inyección, extrusión de láminas o colada a temperaturas por encima del punto de fusión del polímero. Las propiedades de transformación de los cuerpos moldeados y de las estructuras planas según la invención no quedan negativamente influenciadas por el empleo de los concentrados de los pigmentos según la invención.

Los cuerpos moldeados y las estructuras planas obtenidos según el procedimiento de la invención se diferencian de los cuerpos moldeados y de las estructuras planas, obtenibles en el comercio, por un brillo del color claramente mayor. Las propiedades mecánicas de los materiales no quedan influenciadas negativamente por el empleo de los concentrados de los pigmentos según la invención.

ES 2 223 635 T5

Ejemplos de trabajo

Como catalizador de metaloceno se empleó dicloruro de bis-(n-butilciclopentadienil)-circonio, soportado sobre gel de sílice, que se había activado con MAO. El procedimiento para la fabricación del catalizador de metaloceno está descrito en la publicación EP-B 0 571 882, ejemplo 5, habiéndose llevado a cabo las siguientes modificaciones de la receta:

Producto	Catalizador empleado	Catalizador según la EP 0 571 882
Metaloceno	$(n-C_4H_9-C_5H_4)_2 ZrCl_2$	Cp_2ZrCl_2
Gel de sílice	S2101	Aerosil [®] R 812
Agente de suspensión	n-heptano	Aceite Diesel

La cera de polietileno de metaloceno se fabricó en un aparato como el que se ha descrito en la publicación EP-B 0 602 509, ejemplo 1 o bien dibujo de la página 19. Se polimerizó sin hidrógeno, a 60°C, empleándose como agente de suspensión isobutano, en lugar de propano.

La cera, obtenida de éste modo, tenía las siguientes propiedades: punto de solidificación 128°C, M_w : 4.900 g, M_n : 2.200 g.

Como componentes para el concentrado de los pigmentos según la invención en el ejemplo de trabajo 1 se utilizaron los componentes siguientes:

25% en peso de Heliogen[®] Blau (obtenible comercialmente de la firma BASF AG)

15% en peso de cera de polietileno,

60% en peso de polietileno (Lupulen[®] 1800 S) en forma de granulado (obtenible comercialmente de la firma Elenac GmbH).

En el ejemplo de trabajo 2, revisado de manera análoga, se emplearon los siguientes componentes:

25% en peso de Heliogen[®] Grün (obtenible comercialmente de la firma BASF AG)

15% en peso de cera de polietileno,

60% en peso de polietileno (Lupulen[®] 1800 S) en forma de granulado (obtenible comercialmente de la firma Elenac GmbH).

Los componentes se sometieron a una mezcla previa en un agitador rápido y se calentaron hasta el punto de fusión de la cera. La cera humedeció en éste caso al pigmento, lo hizo exento de polvo y contribuyó a la dispersión del pigmento en la fase de la cera. A continuación se alimentó ésta mezcla a una extrusora de doble husillo. La temperatura se aumentó en otros 10°C. Durante ésta etapa de trabajo se recubrió el granulado de PE con una capa delgada de cera. Tras la extrusión se refrigeró el concentrado del pigmento de una manera tan cuidadosa, que no se desprendiesen entre sí el pigmento solidificado/capa de cera.

La fabricación de los productos comparables se llevó a cabo de manera análoga. Como cera se utilizaron muestras obtenibles en el comercio.

Para verificar la intensidad del color se llevó a cabo una mezcla previa respectivamente de 1 g del concentrado de pigmento procedente de los ejemplos indicados, con 91,5 g de Lupolen 50D y 7,5 g de TiO₂ como abrillantador óptico, se mezclaron en una máquina de moldeo por soplado a 130 hasta 150°C y se moldearon por soplado para dar bidones.

Para la evaluación de las intensidades del color se cortaron trozos con un tamaño de 5 x 5 cm de los bidones y se ensayaron en el intervalo de longitudes de onda de 400-700 nm mediante fotometría espectral (dispositivo Spectraflash 600) de la firma Datacolor según DIN 6176.

Los resultados pueden verse en la tabla 1.

ES 2 223 635 T5

TABLA 1

Evaluación de la intensidad del color de los ejemplos 1-2 y V 1a/b así como V 2a/b

	Cera de polietileno	Pigmento	Evaluación de la intensidad del color
Ejemplo número	(Procedimiento de fabricación)	Ftalocianina	
1	Metaloceno	Heliogen® Blau K 6911 D	100 %
V 1a	Alta presión	Heliogen® Blau K 6911 D	87,7 %
V 1b	Ziegler-Natta	Heliogen® Blau K 6911 D	91,9 %
2	Metaloceno	Heliogen® Grün K 8730	100 %
V 2a	Alta presión	Heliogen® Grün K 8730	84,8 %
V 2b	Ziegler-Natta	Heliogen® Grün K 8730	93,2 %

REIVINDICACIONES

1. Concentrados de pigmentos, que contienen al menos un pigmento colorante, una cera de polietileno, que se prepara a partir de etileno y respectivamente de 0 hasta 20% en moles de uno o varios comonómeros, elegidos entre propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-undeceno con un catalizador de metaloceno, opcionalmente un material sintético termoplástico y opcionalmente aditivos, empleándose como metaloceno un compuesto elegido entre
- el dicloruro de etilen-bis-[indenil]-circonio, racémico
- el dicloruro de etilen-bis-[4,5,6,7-tetrahidroindenil]-circonio, racémico
- el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metilindenil]-circonio, racémico
- el dicloruro de tetrametilsilil-bis-[2-Metilindenil]-circonio, racémico
- el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metilbenzo-(4,5)-indenil]-circonio, racémico
- el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metil-4-*terc.*-butilciclopentadienil]-circonio, racémico
- el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2,3,5-trimetilciclopentadienil]-circonio, racémico
- el dicloruro de dimetilsilil-bis-[2-metil-4-fenilindenil]-circonio, racémico
- el dicloruro de 2,2-isopropiliden-ciclopentadienil-9-flúorenil-circonio,
- el dicloruro de difenilmetil-ciclopentadienil-9-flúorenil-circonio;
- el dicloruro de bis-(*n*-butilciclopentadienil)-circonio,
- el dicloruro de bis-[2-metil-4-*terc.*-butilciclopentadienil]-circonio,
- el dicloruro de bis-[2,3,5-trimetilciclopentadienil]-circonio,
- el dicloruro de bis-[indenil]-circonio,
- el dicloruro de bis-[2-metilindenil]-circonio,
- el dicloruro de bis-[2-metilbenzo-(4,5)-indenil]-circonio,
- el dicloruro de bis-[4,5,6,7-tetrahidroindenil]-circonio,
- el dicloruro de bis-[2-metil-4-fenilindenil]-circonio;
- el dicloruro de dimetilsilil-*terc.*-butilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,
- el dicloruro de dimetilsilil-*iso*-propilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,
- el dicloruro de 2,3,5-trimetilsilil-*terc.*-butilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,
- el dicloruro de dimetilsilil-fenilamido-tetrametilciclopentadienil-titanio,
- el dicloruro de dimetilsililoxi-tetrametilciclopentadienil-titanio,
- el dicloruro de 2,3,5-trimetilsililoxi-tetrametilciclopentadienil-titanio,
- así como los correspondientes dibromuros y los compuestos de dimetilo.
2. Concentrados de pigmentos según la reivindicación 1, que contienen al menos un pigmento colorante, una cera de polietileno, un material sintético termoplástico así como aditivos.
3. Concentrados de pigmentos según la reivindicación 1, que contienen al menos un pigmento colorante, una cera de polietileno así como aditivos.
4. Procedimiento para la fabricación de concentrados de pigmentos según la reivindicación 3, **caracterizado** porque los componentes se mezclan por encima del punto de fusión de la cera.

ES 2 223 635 T5

5. Procedimiento para la fabricación de concentrados de pigmentos según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque se mezclan los componentes por encima del punto de fusión de la cera y el polímero de soporte.

5 6. Cuerpos moldeados de material sintético y estructuras planas de material sintético, coloreados con los concentrados de pigmentos según las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento para el coloreado de cuerpos moldeados y de estructuras planas según la reivindicación 6 con concentrados de pigmentos según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los componentes se mezclan mediante homogeneización en fusión.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65