

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 625**

51 Int. Cl.:

C08K 3/26 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015** **E 15173414 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018** **EP 3109274**

54 Título: **Producto material de carga tratado superficialmente para alfa-nucleación de poliolefinas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.09.2018

73 Titular/es:
OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:
TINKL, MICHAEL;
KNERR, MICHAEL;
BARADEL, FRANCK y
SENTI-WENK, ARMELLE

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 680 625 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

Producto material de carga tratado superficialmente para alfa-nucleación de poliolefinas

La presente invención se refiere a un producto material de carga tratado superficialmente para alfa-nucleación de poliolefinas, a un proceso para la preparación del producto material de carga tratado superficialmente, a una mezcla madre que comprende el producto material de carga tratado superficialmente, a una composición de poliolefina que comprende el producto material de carga tratado superficialmente, a un artículo que comprende la composición de poliolefina, así como al uso del producto material de carga tratado superficialmente como agente alfa-nucleante para poliolefinas.

Las poliolefinas, como polietilenos y polipropilenos, son materiales por los que se opta para muchas aplicaciones, ya que se pueden adaptar a los fines específicos necesarios. En la práctica, se suelen utilizar materiales inorgánicos y, especialmente, materiales que comprenden carbonato cálcico, en procesamientos de plásticos para modificar propiedades mecánicas específicas, como por ejemplo, para aumentar la rigidez y proporcionar un enfriamiento más rápido, debido a la alta conductividad térmica. Sin embargo, el rápido enfriamiento ralentiza normalmente la cristalización. La recristalización posterior aumentará la cristalinidad más adelante, pero esto puede tardar semanas. Por tanto, normalmente, los productos plásticos nuevos fabricados con poliolefinas son bastante bandos, de tal manera que el procesamiento posterior de las partes formadas conlleva problemas.

Dentro de la técnica, se han realizado varias tentativas para acelerar la cristalización, de manera que se pueda proporcionar un procesamiento más rápido y cambiarse las propiedades del producto. Por ejemplo, la patente internacional WO 2005/040259 A1 se refiere a formulaciones de aditivo nucleante termoplástico que contienen sal biciclo[2.2.1]heptano dicarboxilato sólidas, de tamaño de partícula pequeño, molidas, que comprenden al menos un agente antiapelmazante.

El solicitante también tiene conocimiento de la patente internacional WO 02/094759 A1 que se refiere a un agente nucleante que induce una temperatura máxima de cristalización de al menos 125 °C para una formulación de homopolímero polipropileno de ensayo que comprende dicho agente nucleante, donde el homopolímero propileno de ensayo sin nuclear presenta una densidad de aproximadamente 0,9 g/cc, un flujo de fusión de aproximadamente 12 g/10 min, una dureza Rockwell (escala R) de aproximadamente 90, una resistencia a la tracción de aproximadamente 4,931 psi (0,35 kg/cm²), una elongación al límite de aproximadamente 10 %, un módulo de flexión de aproximadamente 203 ksi (1399 MPa), una resistencia al impacto Izod de aproximadamente 0,67 ft-lb/in (1,35 J) y una temperatura de deflexión a 0,46 mPa de aproximadamente 93 °C y donde dicha formulación que comprende dicho agente nucleante se extruye, después se moldea en placas que tienen dimensiones de aproximadamente 51 mm x 76 mm x 1,27 mm, donde se mide dicha temperatura máxima de cristalización por calorimetría diferencial de barrido de acuerdo con un método de ensayo ASTM modificado D3417-99 a velocidades de calentamiento y enfriamiento de 20 °C/minuto y donde dicho agente nucleante tampoco presenta una fugacidad apreciable desde dicho homopolímero polipropileno de ensayo durante la composición de dicha formulación de homopolímero polipropileno de ensayo que comprende dicho agente nucleante.

La patente estadounidense US 2005/0101710 A1 se refiere a un método de producción de un artículo termoplástico que comprende las etapas de (a) proporcionar un polímero termoplástico; (b) proporcionar un concentrado de aditivo termoplástico que comprende al menos un constituyente polímero, al menos un agente nucleante de sal bicarboxilato bicíclico saturado y al menos un aditivo adyuvante de dispersión; donde dicho agente nucleante está presente en dicho concentrado en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % según el peso total del mismo; (c) incorporar dicho concentrado en dicha formulación de polímero termoplástico cuando tanto dicha formulación de polímero termoplástico como el concentrado están en forma fundida, mediante lo cual se permite que dicho concentrado se funda y se mezcle dentro del polímero termoplástico; y (d) permitir que el polímero termoplástico que contiene el concentrado resultante se enfríe.

La patente internacional WO 03/004554 A1 se refiere a ciertos aditivos termoplásticos que inducen simultáneamente baja claridad y una alta eficacia de nucleación. Dichos aditivos incluyen combinaciones de ciertas sales bicíclicas y agentes clarificantes termoplásticos, incluyendo ciertos acetales de dibenciliden sorbitol y derivados.

La patente estadounidense US 2005/0197435 A1 se refiere a métodos de inducción de altas tasas de nucleación en termoplásticos, como poliolefinas, introduciendo dos compuestos diferentes que son sustancialmente solubles dentro de la resina termoplástica fundida objetivo. Dichos componentes introducidos reaccionan para formar un agente nucleante *in situ* dentro de dicha resina termoplástica fundida objetivo que se deja enfriar después.

Preferentemente, un compuesto es un ácido, preferentemente bicíclico (es decir, dos sistemas cíclicos que comparten al menos tres átomos de carbono) o monocicloalifático (es decir, un sistema de anillo saturado único) por naturaleza, como por ejemplo, sin limitación, ácido biciclo[2.2.1]heptano dicarboxílico o ácido hexahidroftálico, y el otro compuesto es una sal orgánica, como carboxilato, sulfonato, fosfato, oxalato y similares y más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en ésteres de metal C8-C22.

La patente estadounidense US 2007/0213439 A1 se refiere a una mezcla de dos compuestos diferentes que se pueden aplicar juntos para formar una composición de aditivo de agente nucleante. La mezcla comprende una sal biciclo[2.2.1]heptano dicaboxilato y una sal de metal de dicaboxilato de calcio.

- 5 La patente internacional WO 02/078924 A2 se refiere a compuestos y composiciones que comprenden sales de metal específicas de ácido hexahidroftálico (HHPA).

La patente alemana DE 10 2010 036 273 A1 se refiere a una composición de resina de polipropileno que comprende (a) 100 partes en peso de una composición de resina, que contiene de 51 a 99 % en peso de polímeros de propileno y de 1 a 49 % en peso de un polímero de etileno que tiene una densidad de 0,85 a 0,93 g/cm³ y (b) de 0,001 a 0,5 partes en peso de una sal metálica definida por una fórmula química específica; y un proceso para producir dicha composición de resina de polipropileno, que comprende las etapas de (1) mezclar de 1 a 100 partes en peso de la sal metálica con 100 partes en peso de polímeros de propileno y/o el polímero de etileno, produciendo así una mezcla madre y (2) mezclar la mezcla madre con una mezcla que contiene polímeros de propileno y el polímero de etileno.

La patente estadounidense US 2007/0054142 A1 se refiere a una composición de capa de enlace adhesivo que comprende: (a) una mezcla adhesiva que comprende de 70 a 99,5 por ciento en peso de resina base de homopolímero o copolímero de polietileno y de 0,5 a 30 por ciento en peso de poliolefina modificada que tiene funcionalidad de ácido carboxílico etilénicamente insaturado o derivado ácido injertada en la cadena principal de polímero; y (b) de 100 a 20 000 ppm de modificador de sal carboxilato bicíclico saturado donde los anillos comparten al menos dos átomos de carbono no adyacentes.

La patente internacional WO 2007/033297 A1 se refiere a una composición de polímero que comprende una poliolefina y un agente nucleante o clarificante dispersado o disuelto en la poliolefina. El agente nucleante o clarificante se selecciona del grupo que consiste en: sales de ácido benzoico, sales de ácido benzoico substituidas, sales metálicas dicaboxilato, sales metálicas de ácido hexahidroftálico, sorbitol acetales, sales de éster fosfato, sales glicerolato, di-, tri- y tetra-amidas, derivados de colofonia de pino, 2,6-naftalen dicarboxamidas, polivinilciclohexano, polipropilenos de alta cristalinidad, polipropilenos ramificados, talco y pigmentos.

La patente internacional WO 2011/086582 A2 se refiere a sales metálicas con capacidad como agentes nucleantes para poliolefinas. Dichas sales se sintetizan por reacción de hidróxido potásico con ácidos carboxílicos.

La patente europea EP 1 921 059 A2 se refiere a compuestos y composiciones que comprenden sales metálicas específicas de sales biciclo[2.2.1]heptano dicaboxilato.

La patente internacional WO 98/29494 A1 se refiere a agentes de modificación para poliolefinas. Un agente de modificación particularmente preferente es ácido camfénico y sus sales.

La patente europea EP 2 325 245 A1 se refiere a una composición para beta-nucleación de polipropileno, que comprende: (a) un soporte sólido mineral en partículas, que comprende un compuesto de un metal del grupo 2 según la IUPAC y (b) en la superficie del soporte sólido en partículas (b1) una sal de un ácido dicarboxílico, donde el ácido dicarboxílico tiene de 7 a 10 átomos de carbono y (b2) un agente de dispersión y/o molienda.

La patente europea EP 2 325 244 A1 se refiere a una composición de polímero que comprende un polipropileno y un agente beta-nucleante, donde el agente beta-nucleante comprende: (a) un soporte sólido natural mineral en partículas, que comprende un compuesto de un metal del Grupo 2 según la IUPAC y (b) en la superficie del soporte sólido mineral en partículas (b1) una sal de un ácido dicarboxílico, donde el ácido dicarboxílico tiene de 7 a 10 átomos de carbono y (b2) un agente de dispersión y/o molienda.

La patente europea EP 1 939 167 A1 se refiere a un agente nucleante para polipropileno y un proceso para su preparación. Preferentemente, el agente nucleante es una mezcla sin agua de carbonato cálcico y una sal de calcio de un ácido orgánico dibásico.

La patente internacional WO 03/097731 A1 se refiere a un polipropileno que comprende homopolímeros propileno con índices de fundido de 0,05 a 15 g/10 min a 230 °C/2,16 kg o copolímeros de bloque de propileno con 90,0 a 99,9 % en peso de propileno y de 0,1 a 10 % en peso de α -olefinas con 2 o 4 a 18 átomos de carbono con índices de fundido de 0,05 a 20 g/10 min a 230 °C/2,16 kg o mezclas de los mismos, donde los homopolímeros propileno o copolímeros de bloque de propileno son polímeros propileno β -nucleados, mediante lo cual los homopolímeros propilenos β -nucleados tiene una $IR_T > 0,9$, un módulo de tensión de 1.300 MPa a +23 °C y una resistencia al impacto Charpy de ≥ 3 kJ/m² a -20 °C utilizando probetas entalladas y los copolímeros de bloque de propileno β -nucleados son polímeros que tiene una IR_T del homopolímero de bloque propileno $> 0,9$, un módulo de tensión de ≥ 900 MPa a +23 °C y una resistencia al impacto Charpy de ≥ 5 kJ/m² a -20 °C, utilizando probetas entalladas y de 1 a 70 % de una carga, como talco, carbonato cálcico, esferas de vidrio, mica, wollastonita, serrín, óxido de zinc, sulfato de bario, arcilla, teniendo las composiciones una fase β -cristalina determinada por DSC de al menos 30 % y teniendo una tubería hecha del mismo un resultado de la prueba de presión de rotura de al menos 40 horas a 80 °C

y 4,2 MPa.

La patente internacional WO 2012/112542 A1 se refiere a una resina de polipropileno alfa nucleada que comprende un agente alfa-nucleante producido a través de una reacción *in-situ* entre partículas dispersadas y una segunda sustancia química que se disuelve en un polipropileno fundido. Las partículas dispersadas comprenden preferentemente carbonato sódico, bicarbonato sódico, carbonato de litio o una combinación de los mismos y la segunda sustancia química comprende preferentemente ácido benzoico.

Sin embargo, la técnica anterior raramente divulga agentes nucleantes adecuados para poliolefinas y con las que se puedan resolver los siguientes problemas técnicos multifacéticos:

- que el agente nucleante afecte eficazmente a la α -nucleación de poliolefinas;
- que el agente nucleante afecte a una cristalización temprana y permita por tanto un procesamiento posterior más rápido, como pueda ser moldeo por inyección, termoconformado, moldeo por soplado y similares, del producto plástico nuevo;
- que el agente nucleante aumente las propiedades mecánicas de un producto de plástico, como el módulo y/o el límite elástico;
- que el agente nucleante pueda utilizarse en cantidades por debajo de la cantidad eficaz de ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3- dicarboxílico normalmente utilizada;
- proporcionar un proceso para preparar dicho un agente nucleante.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de agentes nucleantes que aborden los problemas técnicos descritos y, especialmente, agentes nucleantes adecuados para la α -nucleación de poliolefinas que afecten a la cristalización temprana en bajas cantidades y mejoren las propiedades mecánicas del producto plástico preparado a partir de la correspondiente poliolefina.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un agente nucleante que afecte eficazmente a la α -nucleación de poliolefinas. Un objetivo más es proporcionar un agente nucleante que afecte a la cristalización temprana y permita de este modo un procesamiento posterior más rápido, como moldeo por inyección, termoconformado, moldeo por soplado y similares del producto plástico nuevo. Un objetivo más es proporcionar un agente nucleante que imparta mejores propiedades mecánicas como el módulo y/o límite elástico a los productos plásticos finales. Un objetivo más aún es proporcionar un agente nucleante que pueda utilizarse en cantidades por debajo de la cantidad efectiva de ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3- dicarboxílico normalmente utilizada. Un objetivo más es proporcionar un agente nucleante preparado a través de un proceso que puede llevarse a cabo en condiciones rentables y moderadas. Otros objetivos más se pondrán de manifiesto a lo largo de la descripción de la invención.

Tanto los objetivos mencionados como otros se resuelven con la materia objeto tal como se define en el presente documento en la reivindicación 1.

En las correspondientes sub-reivindicaciones, se describen realizaciones ventajosas del agente nucleante definido en las sub-reivindicaciones correspondientes.

De acuerdo con un aspecto de la presente solicitud, se proporciona un producto material de carga tratado superficialmente para alfa-nucleación de poliolefinas, comprendiendo el producto material de carga tratado superficialmente (a) un material de carga que comprende carbonato cálcico, y (b) un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico estando presente en al menos una parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de 0,0001 % en peso a 30 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

Los autores de la invención han observado sorprendentemente que el producto material de carga tratado superficialmente mencionado funciona como agente alfa-nucleante. En particular, se ha observado que el producto material de carga tratado superficialmente afecta eficazmente a la alfa-nucleación de poliolefinas y a la cristalización temprana y permite así un procesamiento posterior más rápido, como moldeo por inyección, termoconformado, moldeo por soplado y similares, del producto plástico nuevo. Asimismo, el producto material de carga tratado superficialmente imparte mejores propiedades mecánicas como el módulo y/o límite elástico a los productos plásticos finales. Además, el producto material de carga tratado superficialmente puede utilizarse en cantidades por debajo de la cantidad efectiva de ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico normalmente utilizada. Asimismo, el producto material de carga tratado superficialmente puede prepararse a través de un proceso que puede llevarse a cabo en condiciones rentables y moderadas.

Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los significados que se indican a continuación:

Para los fines de la presente invención, la expresión "material de carga que comprende carbonato cálcico" se refiere

a un material que comprende al menos 80 % en peso carbonato cálcico, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

La expresión "producto material de carga tratado superficialmente" en el sentido que se le da en la presente invención se refiere a un material de carga con contenido en carbonato cálcico que se ha puesto en contacto con un agente de tratamiento superficial para obtener una capa de revestimiento en al menos parte del área superficial accesible del material de carga con contenido en carbonato cálcico.

El autor de la solicitud asume que se forma al menos una parte de la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico cuando se aplica ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3- dicarboxílico como agente de tratamiento superficial. Por otra parte, se asume también que las moléculas reactivas localizadas en la superficie del material de carga que comprende carbonato cálcico pueden influir en la formación de otros productos de reacción.

La expresión "sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico" en el sentido que se le da en la presente invención se refiere a un catión que tiene una valencia de uno y que es adecuado para formar una sal con el ácido biciclo [2.2. 1]heptano-2,3- dicarboxílico.

La expresión "sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico" en el sentido que se le da en la presente invención se refiere a un catión que tiene una valencia de dos y que es adecuado para formar una sal con el ácido biciclo [2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico.

La expresión "área superficial accesible" en el sentido que se le da en la presente invención se refiere a la superficie de material de carga que comprende carbonato cálcico que es accesible o está expuesta al agente de tratamiento superficial, es decir, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, que se aplica por técnicas de revestimiento conocidas entre las personas especializadas en la materia, como por ejemplo revestimiento por pulverización de lecho fluidizado en caliente, revestimiento en húmedo-caliente, revestimiento de auto-montaje o asistido con disolvente, mezclado con una mezcladora MTI y similares y formando así una capa de tratamiento que comprende un agente de tratamiento superficial sobre la superficie de las partículas del material de carga que comprende de carbonato cálcico. El peso total del agente de tratamiento superficial en el área superficial accesible de la carga puede determinarse, por ejemplo, a través de técnicas perfectamente conocidas, como análisis termogravimétrico por pérdida de masa entre 105 °C y 400 °C. En el caso de que se trate la carga con un agente hidrofobizante antes y/o durante y/o después del tratamiento con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, la expresión "área superficial accesible" cubre todas las partes de la superficie de las partículas del material de carga que comprende de carbonato cálcico ya revestidas con un agente hidrofobizante o el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano2,3-dicarboxílico, es decir, se pueden formar al menos parcialmente capas dobles de estos compuestos.

Las poliolefinas como polipropileno pueden cristalizar en una o más entre tres formas cristalinas diferentes conocidas como las formas alfa, beta y gamma. La fase alfa es la forma más común y más estable de polipropileno. En la esencia de la presente invención, la expresión "alfa nucleación" significa la primera etapa en la formación de una forma alfa de una poliolefina. La forma cristalina puede determinarse p.ej., por análisis cristalográfico de rayos X o por análisis de punto de fusión, como DSC.

Cuando se utiliza la expresión "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, ello no excluye otros elementos no especificados de mayor o menor importancia funcional. Para los fines de la presente invención, la expresión "que consiste en" se considera como una realización preferente de la expresión "que comprende". Si, en adelante, se define un grupo por comprender al menos cierto número de realizaciones, debe entenderse que se divulga un grupo que consiste preferentemente solamente en estas realizaciones.

Siempre que se utilicen las expresiones "que incluye" o "que tiene", ha de entenderse que dichas expresiones son equivalentes de "que comprende" tal como se ha definido.

Cuando se utiliza un artículo indefinido o definido al referirse a un nombre en singular, p.ej., "un" o "el/la", incluye el plural de dicho nombre, a no ser que se señale específicamente lo contrario.

Las expresiones "que se puede obtener" o "que se puede definir" y "obtenido" o "definido" se utilizan indistintamente. Esto significa, p.ej., que a no ser que el contexto dicte claramente lo contrario, no se pretende que el término "obtenido" indique que, p.ej., se deba obtener una realización por p.ej., a través de la secuencia de etapas que siguen al término "obtenido" si bien esta acepción limitada siempre queda incluida en los términos "obtenido" o "definido" como realización preferente.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación del producto

material de carga tratado superficialmente, tal como se define en el presente documento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- (i) proporcionar un material de carga que comprende carbonato cálcico,
- (ii) proporcionar un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico,
- (iii) poner en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico y el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico a una temperatura en el intervalo de 157 a 300 °C
- (iv) secar el producto material de carga tratado superficialmente tras la etapa (iii), a una temperatura en el intervalo de 60 a 200 °C, preferentemente hasta que el contenido en humedad del producto material de carga tratado superficialmente esté en el intervalo de 0,01 a 0,2 % en peso %, sobre la base del peso total del producto material de carga tratado superficialmente seco, opcionalmente, además
- (v) tratar el material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv) en una o más etapas con al menos un agente hidrofobizante a una temperatura de 30 a 200 °C, donde se agrega el al menos un agente hidrofobizante en una cantidad tal que la cantidad en mg del al menos un agente hidrofobizante en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es de 0,001 a 9 mg/m², preferentemente de 0,01 a 8 mg/m² y más preferentemente de 0,1 a 4 mg/m².

De acuerdo con otro aspecto más, se proporciona una mezcla madre que comprende el producto material de carga tratado superficialmente, tal como se define en el presente documento y una poliolefina. De acuerdo con otro aspecto, se proporciona una composición de poliolefina que comprende el producto material de carga tratado superficialmente, tal como se define en el presente documento. Preferentemente, la poliolefina de la mezcla madre y/o composición de poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polibutileno, polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos, preferentemente polipropileno. Preferentemente además, la composición de poliolefina comprende de 0,01 % en peso a 55 % en peso, preferentemente de 0,05 % en peso a 30 % en peso, más preferentemente de 0,075 % en peso a 20 % en peso, incluso más preferentemente de 0,1 % en peso a 5 % en peso del producto material de carga tratado superficialmente, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina.

De acuerdo con otro aspecto más aún, se proporciona un artículo que comprende la composición de poliolefina, tal como se define en el presente documento. De acuerdo con un aspecto más aún, se proporciona el uso del producto material de carga tratado superficialmente, tal como se define en el presente documento, como un agente alfa-nucleante para poliolefinas, preferentemente, para polipropileno.

De acuerdo con una realización del producto material de carga tratado superficialmente, la poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polibutileno, polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos y, preferentemente, polipropileno.

De acuerdo con otra realización del producto material de carga tratado superficialmente, el material de carga que comprende carbonato cálcico se selecciona del grupo que consiste en carbonato cálcico molido natural, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico modificado superficialmente y mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra realización más aún del producto material de carga tratado superficialmente, el material de carga que comprende carbonato cálcico se selecciona entre carbonato cálcico molido natural y, preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en mármol, caliza, tiza, dolomita y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización del producto material de carga tratado superficialmente, la cantidad del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, en mg, en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es de 0,001 mg/m² a 500 mg/m², preferentemente de 0,01 mg/m² a 250 mg/m² y más preferentemente de 0,1 mg/m² a 30 mg/m².

De acuerdo con otra realización del producto material de carga tratado superficialmente, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico está presente en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de 0,0001 % en peso a 30 % en peso, preferentemente de 0,001 % en peso a 10 % en peso y más preferentemente de 0,01 % en peso a 2 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

De acuerdo con otra realización más del producto material de carga tratado superficialmente, la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de sodio, sales de potasio, sales de amonio y mezclas de las mismas y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de calcio, sales de magnesio y mezclas de las mismas.

De acuerdo con una realización del producto material de carga tratado superficialmente, el producto material de carga tratado superficialmente comprende además

- 5 (c) al menos un agente hidrofobizante en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, donde la cantidad, en mg, del al menos un agente hidrofobizante en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es de 0,001 a 9 mg/m², preferentemente de 0,01 a 8 mg/m² y más preferentemente de 0,1 a 4 mg/m².

- 10 De acuerdo con otra realización del producto material de carga tratado superficialmente, el al menos un agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄ y/o los productos de reacción del mismo, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono sustituido con un grupo seleccionado entre grupos lineales, ramificados, alifáticos y cíclicos que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente y/o sus productos de reacción, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción, un polihidrogensiloxano y/o sus productos de reacción, un aceite de silicona inerte, preferentemente polidimetilsiloxano, y/o sus productos de reacción, un aldehído alifático y/o sus productos de reacción y mezclas de los mismos.

- 20 Tal como se ha expuesto, el producto material de carga tratado superficialmente para alfa-nucleación de poliolefinas de la invención comprende un material de carga que comprende carbonato cálcico y un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico estando presente en al menos una parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico tal como se ha expuesto en los puntos (a) y (b). A continuación, se hace referencia a otros detalles de la presente invención y, especialmente, los puntos mencionados del producto material de carga tratado superficialmente de la invención.

Producto material de carga tratado superficialmente

- 30 De acuerdo con el punto (a) de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende un material de carga que comprende carbonato cálcico.

- El material de carga que comprende carbonato cálcico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en carbonato cálcico molido natural (GCC), carbonato cálcico precipitado (PCC), carbonato cálcico modificado superficialmente (MCC) y mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización preferente, el material de carga que comprende carbonato cálcico es un carbonato cálcico molido natural (GCC).

- 40 Se entiende que GCC es una forma natural de carbonato cálcico, extraída de rocas sedimentarias como caliza o tiza, de rocas de mármol metamórficas, cáscaras de huevo o cáscaras marinas y que se procesa a través de un tratamiento, como molienda, tamizado y/o fraccionamiento en forma húmeda y/o seca, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador. En una realización de la presente invención, el GCC se selecciona del grupo que comprende mármol, tiza, dolomita, caliza y mezclas de los mismos.

- 45 "Carbonato cálcico precipitado" (PCC) en el sentido que se le da en la presente invención es un material sintetizado que se suele obtener por precipitación tras la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de ion calcio y carbonato en agua o por precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo, CaCl₂ y Na₂CO₃, fuera de solución. Otras formas posibles de producir PCC incluyen un proceso de cal soldada o un proceso Solvay en el que PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. El precipitado de carbonato calcio existe en tres formas cristalinas primarias; calcita, aragonita y vaterita y existen muchos polimorfos diferentes (hábitos de cristal) para cada una de estas tres formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos, como escalenohédrico (S-PCC), rombohédrico (R-PCC), prismático hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbico y prismático (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales dobles, así como un surtido diverso de cristales con forma prismática alargada fina, cortada en curva, piramidal pronunciada, cinkelada, de tipo ramificado, coral y vermiforme. La vaterita pertenece al sistema de cristal hexagonal. La suspensión espesa de PCC obtenida puede deshidratarse y secarse mecánicamente.

- 60 Un "carbonato cálcico modificado superficialmente" puede caracterizarse por GCC o PCC de reacción de superficie. Un carbonato cálcico de reacción de superficie puede prepararse proporcionando un GCC o PCC en forma de suspensión acuosa y añadiendo un ácido a dicha suspensión. Entre los ácidos adecuados se incluyen por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico o una mezcla de los mismos. En la siguiente etapa, se trata el carbonato cálcico con dióxido de carbono gaseoso. Si se utiliza un ácido fuerte, como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para la etapa de tratamiento con ácido, se forma el dióxido de carbonato automáticamente *in situ*. Alternativamente, o además, se puede suministrar dióxido de carbono de una fuente externa. Los carbonatos cálcicos de reacción de superficie se describen por ejemplo en los documentos US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, EP 2 070 991 A1, EP 2 264 108 A1, WO 00/39222 A1, WO 2004/083316 A1 o WO 2005/121257 A2.

En una realización preferente, el material de carga que comprende carbonato cálcico es mármol.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la cantidad de carbonato cálcico en el material de carga que comprende carbonato cálcico es al menos 80 % en peso, p.ej. al menos 95 % en peso, preferentemente entre 97 y 100 % en peso, más preferentemente entre 98,5 siendo sobre todo preferente 99,95 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

Se entiende por la expresión material de carga "seco" que comprende carbonato cálcico un material de carga que tiene menos de 0,3 % en peso de agua en relación con el peso del material de carga. El % de agua (equivalente a "contenido en humedal total residual" se determina de acuerdo con el método de medición de Karl Fischer de valoración colorimétrica, donde el material de carga se calienta a 220 °C y se determina el contenido en agua liberado como vapor y aislado empleando una corriente de gas nitrógeno (a 100 ml/min) en una unidad de Karl Fischer de colorimetría.

El material de carga que comprende carbonato cálcico está en forma de polvo, es decir, en forma de un material en partículas y puede tener una distribución del tamaño de partículas como la que se emplea convencionalmente en poliolefinas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene un tamaño de partícula medio por peso d_{50} de 0,05 μm a 10 μm , preferentemente de 0,1 μm a 7 μm , más preferentemente de 0,25 μm a 5 μm siendo sobre todo preferente de 0,5 μm a 4 μm .

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene un corte superior (d_{98}) de $\leq 25 \mu\text{m}$, preferentemente de $\leq 20 \mu\text{m}$, más preferentemente de $\leq 17,5 \mu\text{m}$ siendo sobre todo preferente de $\leq 15 \mu\text{m}$.

A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un material de carga que comprende carbonato cálcico u otros materiales en partículas se describe por su distribución de los tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro en relación al cual x % en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el cual en un 20 % en peso todas las partículas son más pequeñas y el valor d_{98} es el tamaño de partícula en el cual en un 98 % en peso todas las partículas son más pequeñas. el valor d_{98} se designa también "corte superior". El valor d_{50} es por tanto el tamaño de partícula medio por peso, es decir el 50 % en peso de todos los granos son más grandes, al tiempo que el 50 % en peso restante son más pequeños que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención el tamaño de partícula se especifica como el tamaño de partícula medio por peso d_{50} a no ser que se indique de otra forma. Para determinar el valor d_{50} del tamaño de partícula medio por peso o el valor d_{98} corte superior del tamaño de partícula se puede utilizar un dispositivo Sedigraph™ 5100 o 5120 de la empresa Micromeritics, Estados Unidos. El método y el instrumento son conocidos entre las personas especializadas y se suelen utilizar para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersan utilizando un agitador de alta velocidad y velocidad supersónica.

De acuerdo con otra realización, el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene un área superficial específica BET de 0,5 a 150 m^2/g , preferentemente de 0,5 a 50 m^2/g , más preferentemente de 0,5 a 35 m^2/g siendo sobre todo preferente de 0,5 a 15 m^2/g , tal como se mide utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277.

La expresión "área superficial específica" (en m^2/g) del material de carga que comprende carbonato cálcico en el sentido que se le da en la presente invención se determina utilizando el método BET con nitrógeno como gas de adsorción, perfectamente conocido entre las personas especializadas (ISO 9277:1995). El área superficial total (en m^2) del material de carga que comprende carbonato cálcico se obtiene entonces multiplicando el área superficial específica por la masa (en g) del material de carga que comprende carbonato cálcico antes del tratamiento.

En una realización de la presente invención, el material de carga que comprende carbonato cálcico es preferentemente un mármol que tiene un valor d_{50} de diámetro del tamaño de partícula medio de 0,05 μm a 10 μm , preferentemente de 0,1 μm a 7 μm , más preferentemente de 0,25 μm a 5 μm siendo sobre todo preferente de 0,5 μm a 4 μm y un corte superior (d_{98}) de $\leq 25 \mu\text{m}$, preferentemente de $\leq 20 \mu\text{m}$, más preferentemente de $\leq 17,5 \mu\text{m}$ siendo sobre todo preferente de $\leq 15 \mu\text{m}$. En este caso, el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene un área superficial específica BET de 0,5 a 150 m^2/g , preferentemente de 0,5 a 50 m^2/g , más preferentemente de 0,5 a 35 m^2/g siendo sobre todo preferente de 0,5 a 15 m^2/g , medido utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277.

El material de carga que comprende carbonato cálcico es preferentemente un material molido seco, moliéndose en húmedo un material o una mezcla de los materiales mencionados y secándose. En general, la etapa de molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones para que el refinamiento sea el resultado predominantemente de impactos con un cuerpo secundario, es decir, uno o más entre: un molino de bolas, un laminador de barras, un molino vibratorio, una trituradora de rodillos, un molino de impacto

centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino de desgaste, un molino de púas, un molino de martillo, un pulverizador, una fragmentadora, una desapelmazadora, una cuchilla y otros equipos conocidos entre las personas especializadas.

- 5 En caso de que el material de carga que comprende carbonato cálcico sea un material de carga que comprende carbonato cálcico molido en húmedo, la etapa de molienda se puede realizar en condiciones en las que tenga lugar una molienda autógena y/o una molienda de bolas horizontal y/u otros procesos similares conocidos entre las personas especializadas. Debe advertirse que es posible aplicar los mismos métodos de molienda para la moler en seco el material de carga que comprende carbonato cálcico. El material de carga que comprende carbonato cálcico molido procesado en húmedo obtenido de esta forma puede lavarse y deshidratarse a través de procesos muy conocidos, p.ej., por floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La subsiguiente etapa de secado puede llevarse a cabo en una sola etapa, como por ejemplo secado por pulverización o en al menos dos etapas, p.ej., aplicando una primera etapa de calor al material de carga que comprende carbonato cálcico para reducir el contenido en humedad asociado a un nivel que no sea superior a aproximadamente 0,5 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico. El contenido en humedad residual total del material de carga puede medirse por método de titulación de colorimetría de Karl Fischer, desorbiendo la humedad en un horno a 195 °C y pasándolo de forma continua hacia un colorímetro KF (titulador colorimétrico KF C30 Mettler Toledo, combinado con un horno Mettler DO 0337) utilizando N₂ seco a 100 ml/min durante 10 min. El contenido en humedad residual total puede determinarse con una curva de calibración y también puede tenerse en cuenta una brida ciega de flujo de gas 10 min sin la muestra. El contenido en humedad total residual puede reducirse además aplicando una segunda etapa de calentamiento al material de carga que comprende carbonato cálcico. En el caso de llevar a cabo dicho secado a través de una o más etapas de secado, se puede llevar a cabo la primera etapa calentando en una corriente de aire caliente, mientras que la segunda y las posteriores etapas de secado se llevan a cabo preferentemente por calentamiento indirecto en el que la atmósfera en el correspondiente vaso comprende un agente de tratamiento superficial. También se suele someter el material de carga que comprende carbonato cálcico a una etapa de beneficiación (como por ejemplo una etapa de flotación, blanqueo o separación magnética) para eliminar las impurezas.

- 30 En una realización de la presente invención, el material de carga que comprende carbonato cálcico comprende un material de carga que comprende carbonato cálcico molido seco. En otra realización, el material de carga que comprende carbonato cálcico es un material que se muele en húmedo en un molino de bolas horizontal y se seca a continuación aplicando un proceso de secado por pulverización perfectamente conocido.

- 35 En una realización, el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene un contenido en humedad residual de $\leq 1\%$ en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico. Dependiendo del material de carga que comprende carbonato cálcico, el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene un contenido en humedad residual total de 0,01 a 1 % en peso, preferentemente de 0,01 a 0,2 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 0,15 % en peso, siendo sobre todo preferente de 0,04 a 0,15 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

- 40 Por ejemplo, en el caso de que se utilice mármol molido en húmedo y secado por pulverización como material de carga que comprende carbonato cálcico, el contenido en humedad residual total del material de carga que comprende carbonato cálcico es preferentemente de 0,01 a 0,1 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 0,08 % en peso siendo sobre todo preferente de 0,04 a 0,07 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico. Si se utiliza PCC como material de carga que comprende carbonato cálcico, el contenido en humedad residual total del material de carga que comprende carbonato cálcico es preferentemente de 0,01 a 0,2 % en peso, más preferentemente de 0,05 a 0,17 % en peso siendo sobre todo preferente de 0,05 a 0,10 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

- 50 De acuerdo con la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende una capa de tratamiento situada en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico. Por tanto, de acuerdo con el punto (b) del producto material de carga tratado superficialmente de la presente invención, el material de carga que comprende carbonato cálcico comprende en al menos una parte del área superficial accesible un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico.

- 60 El producto material de carga tratado superficialmente presenta la ventaja de proporcionar una buena dispersión en la poliolefina de manera que prácticamente todas las moléculas del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico que están presentes en al menos una parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico están fácilmente disponibles para la poliolefina. Como resultado, la alfa-nucleación de poliolefinas y la cristalización temprana queda afectada eficazmente con lo que se da cabida a un procesamiento posterior más rápido, como moldeo por inyección, termoconformado, moldeo por soplado y similares, del producto plástico nuevo.

Asimismo, se sabe perfectamente que el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico forma(n) normalmente aglomerados cuando se mezclan como compuesto(s) libre(s) en una poliolefina de modo que solamente queda disponible una cantidad limitada de dicho(s) compuesto(s) para la alfa-nucleación de la poliolefina.

5 En cambio, la provisión del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico permite su uso en cantidades que están por debajo de la cantidad efectiva utilizada normalmente, es decir, el/los compuesto(s) libre(s) y, opcionalmente, en una mezcla con carbonato cálcico (sin formar una capa de tratamiento en la superficie de carbonato cálcico), ya que no se forman aglomerados y prácticamente todas las moléculas localizadas sobre la superficie del material de carga que comprende una superficie de carbonato cálcico quedan disponibles fácilmente para poliolefina.

15 Por lo tanto, ha de apreciarse que el producto material de carga tratado superficialmente comprende, preferentemente, consiste en un material de carga que comprende carbonato cálcico y un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, estando presente en al menos una parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

20 En una realización de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de $\geq 70,0$ % en peso, sobre la base del peso en seco total del producto material de carga tratado superficialmente. Por ejemplo, el producto material de carga tratado superficialmente comprende material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de $\geq 90,0$ % en peso y preferentemente $\geq 98,0$ % en peso, sobre la base del peso en seco total del producto material de carga tratado superficialmente.

En el caso de que esté presente ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, el grado de reacción (o grado de conversión) puede establecerse por titulación.

30 De acuerdo con una realización, el al menos un producto material de carga tratado superficialmente comprende el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico de modo que la cantidad del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, en mg, sobre el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m^2 , es de $0,001 \text{ mg}/m^2$ a $500 \text{ mg}/m^2$. Preferentemente, la cantidad del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, en mg, en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m^2 , es de $0,01 \text{ mg}/m^2$ a $250 \text{ mg}/m^2$ y más preferentemente de $0,1 \text{ mg}/m^2$ a $30 \text{ mg}/m^2$.

Adicionalmente o alternativamente, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico está presente en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de $0,0001$ % en peso a 30 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico. Preferentemente, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico está presente en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de $0,001$ % en peso a 10 % en peso y más preferentemente de $0,01$ % en peso a 2 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

De acuerdo con una realización la capa de tratamiento que comprende el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico está en todo el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

Debe apreciarse que el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico está presente en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

60 Por ejemplo, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico están presentes en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

65 Alternativamente, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico están

presentes en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

Preferentemente, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico están presentes en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico. Por ejemplo, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico están presentes en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico. Alternativamente, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico están presentes en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

El ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico puede estar presente en todas las configuraciones estereoquímicas. Sin embargo, es preferente la configuración *cis*- del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico. Es sobre todo preferente que el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico esté presente en la endo configuración *cis*-.

La sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona preferentemente entre sales de sodio, sales de potasio, sales de amonio y mezclas de los mismos. Más preferentemente, la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de sodio y/o sales de amonio. Por ejemplo, la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de sodio y sales de amonio. Alternativamente, la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de sodio o sales de amonio, preferentemente, sales de sodio.

La sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona preferentemente entre sales de calcio, sales de magnesio y mezclas de las mismas. Por ejemplo, la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de calcio y sales de magnesio. Alternativamente, la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona preferentemente entre sales de calcio o sales de magnesio, preferentemente sales de calcio.

En una realización, el producto material de carga tratado superficialmente comprende además (c) al menos un agente hidrofobizante en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, donde la cantidad, en mg, del al menos un agente hidrofobizante en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m^2 , es de 0,001 a 9 mg/m^2 . Preferentemente, el producto material de carga tratado superficialmente comprende además (c) del al menos un agente hidrofobizante en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m^2 , en una cantidad, en mg, de 0,01 a 8 mg/m^2 y más preferentemente de 0,1 a 4 mg/m^2 .

El al menos un agente hidrofobizante puede ser cualquier agente conocido entre las personas especializadas capaz de formar una capa de tratamiento hidrófoba sobre al menos parte del área superficial accesible de las partículas del material de carga que comprende de carbonato cálcico.

Por ejemplo, el al menos un agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en

- i) un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} y/o sus productos de reacción,
- ii) un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre grupos lineales, ramificados, alifáticos y cíclicos que tienen una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente y/o sus productos de reacción,
- iii) una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción,
- iv) un polihidrogensiloxano y/o sus productos de reacción,
- v) un aceite de silicona inerte y/o sus productos de reacción,
- vi) un aldehído alifático y/o sus productos de reacción

y mezclas de los materiales de acuerdo con i) a vi).

Preferentemente, el al menos un agente hidrofobizante es

- i) un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} y/o sus productos de reacción o
- ii) un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente y/o sus productos de reacción o
- iii) una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción o
- iv) un polihidrogensiloxano y/o sus productos de reacción o
- v) un aceite de silicona inerte y/o sus productos de reacción o

vi) un aldehído alifático y/o sus productos de reacción.

Si el producto material de carga tratado superficialmente comprende adicionalmente, además del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} y/o sus productos de reacción en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} adecuado es por ejemplo ácido carboxílico alifático lineal o ramificado que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono.

La expresión "productos de reacción" del ácido carboxílico alifático en el sentido que se le da en la presente invención se refiere a productos obtenidos por contacto del producto material de carga tratado superficialmente con el ácido carboxílico alifático. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte del ácido carboxílico aplicado y las moléculas reactivas localizadas en la superficie del material de carga que comprende carbonato cálcico.

El ácido carboxílico alifático lineal o ramificado en el sentido que se le da en la presente invención puede seleccionarse entre uno o más ácidos carboxílicos de cadena lineal, cadena ramificada, saturados, insaturados y/o acíclicos. Preferentemente, el ácido carboxílico lineal o ramificado alifático es un ácido monocarboxílico, es decir, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se caracteriza por que está presente un solo grupo carboxilo. Dicho grupo carboxilo está situado en el extremo de la cadena de carbonos.

En una realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se selecciona entre ácidos carboxílicos saturados sin ramificar, es decir el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se selecciona preferentemente del grupo ácidos carboxílicos que consisten en ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosanoico, ácido behénico, ácido tricosanoico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos.

En otra realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y mezclas de los mismos. Preferentemente, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado es ácido esteárico.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende adicionalmente, además del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre grupos lineales, ramificados, alifáticos y cíclicos que tienen una cantidad total de átomos de carbono de al menos C_2 a C_{30} en el sustituyente y/o sus productos de reacción en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

En las patentes europeas EP 2 722 368 A1 y EP 2 770 017 A1, que se incorporan por lo tanto en el presente documento como referencia, se describen anhídridos succínicos mono-sustituidos adecuados y/o sus productos de reacción correspondientes.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende adicionalmente, además del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

En las patentes europeas EP 2 722 368 A1 y EP 2 770 017 A1, que se incorporan por tanto en el presente documento como referencia se describen mezclas adecuadas de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende adicionalmente, además del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, un polihidrogensiloxano y/o sus productos de reacción en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

En la patente EP 2 843 005 A1, que se incorpora por tanto en el presente documento como referencia se describen polihidrogensiloxanos adecuados y sus productos de reacción correspondientes

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende adicionalmente, además del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, un aceite de silicona inerte y/o sus productos de reacción en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

Por ejemplo, el aceite de silicona inerte es preferentemente un polidimetilsiloxano (PDMS).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente comprende adicionalmente, además del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, un aldehído alifático y/o sus productos de reacción en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico.

En la patente europea EP 2 390 285 A1, que se incorpora por tanto en el presente documento como referencia, se describen aldehídos alifáticos adecuados y sus productos de reacción correspondientes.

Si el producto material de carga tratado superficialmente comprende además al menos un agente hidrofobizante en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, la relación en peso entre el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y el al menos un agente hidrofobizante es preferentemente de 10:1 a 1:100, preferentemente de 1:1 a 1:25 siendo sobre todo preferente de 1:5 a 1:10.

Por ejemplo, la relación en peso entre el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y el al menos un agente hidrofobizante es de 1:10 a 1:17, por ejemplo de 1:1,3 a 1:15.

Debe apreciarse que el producto material de carga tratado superficialmente afecta de manera eficaz a la α -nucleación de poliolefinas. En particular, el producto material de carga tratado superficialmente afecta a la cristalización temprana y da cabida por lo tanto a un procesamiento posterior más rápido, como por ejemplo moldeo por inyección, termoconformado, moldeo por soplado y similares, del producto plástico nuevo.

En una realización, la poliolefina es un homopolímero y/o copolímero de una poliolefina. Por ejemplo, la poliolefina es un homopolímero y a copolímero de una poliolefina. Alternativamente, la poliolefina es un homopolímero o un copolímero de una poliolefina.

Debe apreciarse que la poliolefina es preferentemente un homopolímero de una poliolefina.

Por ejemplo, la poliolefina puede ser polietileno y/o polipropileno y/o polibutileno. Preferentemente, la poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos. Más preferentemente, la poliolefina es polipropileno.

Si la poliolefina es polietileno, la poliolefina se selecciona preferentemente del grupo que comprende homopolímeros y/o copolímeros de polietileno como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

Por ejemplo, la poliolefina es un homopolímero y/o copolímero de polietileno.

La expresión homopolímero de polietileno utilizada en la presente invención se refiere a polietileno que comprende un polietileno que consiste sustancialmente, es decir, en más de un 99,7 % en peso, aún más preferentemente en al menos 99,8 % en peso, sobre la base del peso total del polietileno, de unidades etileno. Por ejemplo, se pueden detectar solamente unidades de etileno en el homopolímero de polietileno.

En el caso de que la poliolefina sea un copolímero de polietileno, debe apreciarse que el polietileno contiene unidades que se pueden derivar de etileno como componentes principales. Por consiguiente, el copolímero de polietileno comprende al menos 55 % en peso de unidades que se pueden derivar de etileno, más preferentemente al menos 60 % en peso de unidades que se pueden derivar de etileno, sobre la base del peso total del polietileno. Por ejemplo, el copolímero de polietileno comprende de 60 a 99,5 % en peso, más preferentemente de 90 a 99 % en peso, de unidades que se pueden derivar de etileno, sobre la base del peso total del polietileno. Los comonómeros presentes en dicho copolímero de polietileno son α -olefinas de C₃ a C₁₀, preferentemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, siendo especialmente preferente ésta última.

Adicionalmente o alternativamente, la poliolefina es un homopolímero y/o copolímero de polipropileno.

La expresión homopolímero de polipropileno tal como se utiliza a lo largo de la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en más de un 99 % en peso, aún más preferentemente al menos un 99,5 % en peso, como al menos un 99,8 % en peso, sobre la base del peso total del polipropileno, de unidades propileno. En una realización preferente solamente se pueden detectar unidades de propileno en el homopolímero de polipropileno.

En el caso de que la poliolefina sea un copolímero de polipropileno, el polipropileno contiene preferentemente unidades que se pueden derivar de propileno como componentes principales. El copolímero de polipropileno preferentemente comprende, preferentemente consiste en unidades derivadas de propileno y una α -olefina de C_2 y/o al menos C_4 a C_{10} . En una realización de la presente invención, el copolímero de polipropileno comprende, preferentemente, consiste en unidades derivadas de propileno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Por ejemplo, el copolímero de polipropileno comprende, preferentemente consiste en unidades derivadas de propileno y etileno. En una realización de la presente invención, las unidades que se pueden derivar de propileno constituyen la parte principal del polipropileno, es decir, al menos 60 % en peso, preferentemente al menos 70 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso, aún más preferentemente de 60 a 99 % en peso, aún más preferentemente de 70 a 99 % en peso, siendo sobre todo preferente de 80 a 99 % en peso, sobre la base del peso total del polipropileno. La cantidad de unidades derivadas de una α -olefina de C_2 y/o al menos de C_4 a C_{10} en el copolímero de polipropileno, está en el intervalo de 1 a 40 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 30 % en peso siendo sobre todo preferente en el intervalo de 1 a 20 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero de polipropileno.

Si el copolímero de polipropileno comprende solamente unidades que se pueden derivar de propileno y etileno, la cantidad de etileno se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1 a 15 % en peso siendo sobre todo preferente en el intervalo de 1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero de polipropileno. Por consiguiente, la cantidad de propileno se encuentra preferentemente en el intervalo de 80 a 99 % en peso, preferentemente en el intervalo de 85 a 99 % en peso siendo sobre todo preferente en el intervalo de 90 a 99 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero de polipropileno.

Adicionalmente o alternativamente, la poliolefina es un homopolímero y/o copolímero de polibutileno.

La expresión homopolímero de polibutileno, tal como se utiliza a lo largo de la presente invención, se refiere a un polibutileno que consiste sustancialmente, es decir, en más de un 99 % en peso, aún más preferentemente al menos un 99,5 % en peso, como al menos un 99,8 % en peso, sobre la base del peso total del polibutileno, de unidades butileno. En una realización preferente solamente se pueden detectar unidades de butileno en el homopolímero de polibutileno.

En el caso de que la poliolefina sea un copolímero de polibutileno, el polibutileno contiene preferentemente unidades que se pueden derivar de butileno como componentes principales. El copolímero de polibutileno preferentemente comprende, preferentemente consiste en, unidades derivadas de butileno y una α -olefina de C_2 y/o C_3 y/o al menos C_5 a C_{10} . En una realización de la presente invención, el copolímero de polibutileno comprende, preferentemente consiste en, unidades derivadas de butileno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, 1-propeno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Por ejemplo, el copolímero de polibutileno comprende, preferentemente consiste en, unidades derivadas de butileno y etileno. En una realización de la presente invención, las unidades que se pueden derivar de butileno constituyen la parte principal del polibutileno, es decir, al menos 60 % en peso, preferentemente al menos 70 % en peso, más preferentemente al menos 80 % en peso, aún más preferentemente de 60 a 99 % en peso, aún más preferentemente de 70 a 99 % en peso siendo sobre todo preferente de 80 a 99 % en peso, sobre la base del peso total del polibutileno. La cantidad de unidades derivadas de una α -olefina de C_2 y/o C_3 y/o al menos C_5 a C_{10} en el copolímero de polibutileno, se encuentra en el intervalo de 1 a 40 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 30 % en peso siendo sobre todo preferente en el intervalo de 1 a 20 % en peso, sobre la base del peso total del copolímero de polibutileno.

En una realización de la presente invención, el producto material de carga tratado superficialmente se ha obtenido a través de un proceso como el que se describe a continuación.

Proceso para la preparación del producto material de carga tratado superficialmente

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación del producto material de carga tratado superficialmente, tal como se ha definido. El proceso comprende las etapas de:

- (i) proporcionar un material de carga que comprende carbonato cálcico,
- (ii) proporcionar un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico,
- (iii) poner en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico y el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido

biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico a una temperatura en el intervalo de 157 a 300 °C.

En lo que respecta al producto material de carga tratado superficialmente preparado a través del proceso, el material de carga que comprende carbonato cálcico proporcionado en la etapa (i) el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico proporcionado en la etapa (ii), se remite a las definiciones expuestas cuando se ha definido el producto material de carga tratado superficialmente, el material de carga que comprende carbonato cálcico, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico.

En una realización de la presente invención, el material de carga que comprende carbonato cálcico proporcionado en la etapa (i) es un material de carga que comprende carbonato cálcico secado. Es decir, se seca el material de carga que comprende carbonato cálcico proporcionado en la etapa (i) a una temperatura de 100 a 220 °C, preferentemente de 120 a 200 °C siendo sobre todo preferente de 140 a 180 °C antes de llevar a cabo la etapa de contacto (iii). El material de carga que comprende carbonato cálcico de la etapa de contacto (iii) es por tanto un material de carga que comprende carbonato cálcico secado preferentemente.

Preferentemente, dicho secado se lleva a cabo durante un período de 2 horas o más, preferentemente durante un período de 4 horas o más, siendo sobre todo preferente de 4 horas a 24 horas.

El ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico proporcionado en la etapa (ii) puede ser ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico.

En una realización alternativa, se proporcionan ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en la etapa (ii). Por ejemplo, se proporcionan ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en la etapa (ii). Alternativamente, se proporcionan ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico de la etapa (ii).

Alternativamente, se proporciona ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en la etapa (ii).

Por ejemplo, se proporciona ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en la etapa (ii). Alternativamente, se proporciona la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, preferentemente, la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, en la etapa (ii).

Se debe apreciar que la "sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico" que pueden estar presentes en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico se obtiene(n) preferentemente por contacto del material de carga que comprende carbonato cálcico con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico. Dicha sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico preferentemente se forman entre al menos una parte del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico aplicado y las moléculas reactivas localizadas en la superficie del material de carga que comprende carbonato cálcico.

Por lo tanto, preferentemente, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se proporciona en la etapa (ii).

La etapa de contacto del material de carga que comprende carbonato cálcico y el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico de la etapa c) tiene lugar preferentemente en condiciones de mezclado. Las personas especializadas podrán adaptar estas condiciones de mezclado (como pueda ser la configuración de las paletas de mezclado y la velocidad de mezclado) de acuerdo con el equipo de proceso que tengan.

En una realización de la presente invención, el proceso puede ser un proceso continuo. En este caso, es posible poner en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en un flujo constante, de tal manera que se proporciona una concentración constante del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico durante la etapa de contacto.

Alternativamente, se pone en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en una etapa, donde dicho ácido biciclo[2.2.1]heptano-

2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se agregan preferentemente en una porción.

5 En otra realización, el proceso de la invención puede ser un proceso discontinuo, es decir, se pone en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en más de una etapa, donde dicho ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se agregan preferentemente en porciones aproximadamente iguales. Alternativamente, es posible agregar el ácido
10 biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico en porciones no iguales al material de carga que comprende carbonato cálcico, es decir, en porciones mayores o menores.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, se lleva a cabo la etapa de contacto (iii) en una o más etapa(s) (s) durante un período de tiempo de 20 min o menos. Por ejemplo, se lleva a cabo la etapa de contacto (iii) en una etapa y el tiempo de contacto total es 20 min o menos, preferentemente 15 min o menos, siendo sobre todo preferente de 1 segundo a 15 min.

20 Debe apreciarse que la temperatura durante la etapa de contacto (iii) se ajusta preferentemente para que el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico sean líquidos.

25 Un estado "líquido" en el sentido que se le da en la presente invención se define como un estado en el que el material es completamente líquido. Es decir, está completamente fundido. Si bien el fenómeno de fusión tiene lugar a una temperatura constante al aplicar energía, se califica una sustancia como fundida desde el momento tras la fusión cuando empieza a elevarse la temperatura, tal como se observa en un gráfico de la curva de la temperatura frente a la entrada de energía obtenida por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (DIN 51005: 1983-11).

30 El estado líquido del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico es ventajoso, ya que pueden estar localizados más homogéneamente en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico de la etapa (i). Por tanto, un requisito de la presente invención es que el contacto del material de carga que comprende carbonato cálcico de la etapa (i) con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la
35 sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico de la etapa (ii) en la etapa de contacto (iii) se lleve a cabo a una temperatura en el intervalo de 157 a 300 °C. En una realización de la presente invención, la etapa de contacto (iii) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 157 a 250 °C, más preferentemente de 157 a 200 °C siendo sobre todo preferente de 157 a 180 °C.

40 Debe apreciarse que la temperatura de la etapa de contacto (III) se refiere preferentemente a la temperatura del material de carga que comprende carbonato cálcico en la etapa de contacto (iii).

45 El tiempo de tratamiento para llevar a cabo el contacto del material de carga que comprende carbonato cálcico de la etapa (i) con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico de la etapa (ii) en la etapa (iii) se lleva a cabo durante un período de 20 min o menos, preferentemente durante un período de 15 min o menos siendo sobre todo preferente de 1 segundo a 15 min.

50 En una realización, se lleva a cabo la etapa de contacto (iii) preferentemente por mezclado en seco del material de carga que comprende carbonato cálcico de la etapa (i) con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico de la etapa (ii). En esta realización, se proporciona el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico preferentemente como un compuesto sin diluir.

55 En una realización, se lleva a cabo la etapa de contacto (iii) poniendo en contacto un material de carga que comprende carbonato cálcico secado con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico. Si se utiliza un material de carga que comprende carbonato cálcico secado en la etapa de contacto (iii), el material de
60 carga que comprende carbonato cálcico secado, preferentemente, se transfiere directamente a la cámara de mezclado, sin enfriar el material de carga que comprende carbonato cálcico secado entre el secado y la etapa de contacto (iii). Es decir, preferentemente, se lleva a cabo la etapa de contacto (iii) en una cámara de mezclado precalentada.

65 Por tanto, la etapa de contacto (iii) se lleva a cabo preferentemente con un material de carga que comprende carbonato cálcico, preferentemente un material de carga que comprende carbonato cálcico secado, que se incorpora

en una cámara de mezclado precalentada. Por ejemplo, se precalienta la cámara de mezclado a una temperatura de 157 a 300 °C, preferentemente de 157 a 250 °C siendo sobre todo preferente de 157 a 200 °C antes de llevar a cabo la etapa de contacto (iii).

- 5 Preferentemente, dicho precalentamiento se lleva a cabo durante un período de 45 min o menos, preferentemente durante un período de 30 min o menos, siendo sobre todo preferente de 5 min a 30 min. La temperatura y el periodo de tiempo del precalentamiento se refieren preferentemente a la temperatura y el periodo de tiempo ajustados en la cámara de mezclado antes de llevar a cabo la etapa de contacto (iii). Dicha temperatura y dicho periodo de tiempo asegura que la cámara de mezclado proporciona una temperatura suficiente para llevar a cabo la etapa de contacto (iii).

10 En una realización, se pone en contacto directamente el material de carga que comprende carbonato cálcico secado con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3- dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3- dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, es decir, sin enfriamiento entre el secado y la etapa de contacto (iii). Por tanto, en esta realización, el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene una temperatura de 157 a 300 °C, preferentemente de 157 a 250 °C, siendo sobre todo preferente de 157 a 200 °C cuando se lleva a cabo la etapa de contacto (iii). Por tanto, el material de carga que comprende carbonato cálcico de la etapa de contacto (iii) es preferentemente un material de carga que comprende carbonato cálcico secado. Esta realización presenta la ventaja de que el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene una temperatura uniforme de modo que se puede formar una capa de tratamiento que comprende el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico uniformemente sobre la superficie de las partículas del material de carga que comprende de carbonato cálcico en la etapa de contacto (iii).

- 25 En una realización, se agrega el material de carga que comprende carbonato cálcico secado en la cámara de mezclado precalentada.

30 Si el material de carga que comprende carbonato cálcico se seca y se incorpora en una cámara de mezclado precalentada, debe apreciarse que el secado se puede llevar a cabo a una temperatura de 100 a 220 °C, preferentemente de 120 a 200 °C siendo sobre todo preferente de 140 a 180 °C, p.ej. durante un período de 2 horas o más, preferentemente durante un período de 4 horas o más, siendo sobre todo preferente de 4 horas a 24 horas y el precalentamiento de la cámara de mezclado se lleva a cabo a una temperatura de 157 a 300 °C, preferentemente de 157 a 250 °C, siendo sobre todo preferente de 157 a 200 °C, p.ej. durante un período de 45 min o menos, preferentemente, durante un período de 30 min o menos, siendo sobre todo preferente de 5 min a 30 min.

35 Si el material de carga que comprende carbonato cálcico se seca y se incorpora en una cámara de mezclado precalentada, preferentemente, se incorpora el material de carga que comprende carbonato cálcico secado en la cámara de mezclado precalentada sin enfriar el material de carga que comprende carbonato cálcico secado entre el secado y la etapa de contacto (iii). Por tanto, preferentemente, se incorpora el material de carga que comprende carbonato cálcico secado que tiene una temperatura de 100 a 220 °C, preferentemente de 120 a 200 °C, siendo sobre todo preferente de 140 a 180 °C en cámara de mezclado precalentada a una temperatura de 157 a 300 °C, preferentemente de 157 a 250 °C, siendo sobre todo preferente de 157 a 200 °C; es decir, sin enfriar el material de carga que comprende carbonato cálcico secado entre el secado y la etapa de contacto (iii). Esta realización presenta la ventaja de que el material de carga que comprende carbonato cálcico tiene una temperatura uniforme, de modo que se puede formar uniformemente una capa de tratamiento que comprende el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico sobre la superficie de las partículas del material de carga que comprende de carbonato cálcico en la etapa de contacto (iii).

- 50 En una realización alternativa, se somete a una etapa de enfriamiento el material de carga que comprende carbonato cálcico secado antes de llevar a cabo la etapa de contacto (iii). Por tanto, preferentemente, el material de carga que comprende carbonato cálcico secado que tiene una temperatura de 100 a 220 °C, preferentemente de 120 a 200 °C, siendo sobre todo preferente de 140 a 180 °C, se somete a un enfriamiento, preferentemente, a temperatura ambiente, seguido de la incorporación del material de carga que comprende carbonato cálcico secado en la cámara de mezclado precalentada a una temperatura de 157 a 300 °C, preferentemente de 157 a 250 °C siendo sobre todo preferente de 157 a 200 °C. Esta realización presenta la ventaja de que el material de carga que comprende carbonato cálcico secado puede almacenarse antes de llevar a cabo la etapa de contacto (iii), de modo que se puede llevar a cabo la etapa de contacto (iii) de manera eficaz por lo que respecta al tiempo.

60 Por tanto, se puede llevar a cabo la etapa de contacto (iii) poniendo en contacto un material de carga que comprende carbonato cálcico secado con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico a una temperatura en el intervalo de 157 a 300 °C.

- 65 Alternativamente, se lleva a cabo la etapa de contacto (iii) poniendo en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico secado con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido

biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico a una temperatura en el intervalo de 157 a 300 °C.

Alternativamente, se lleva a cabo la etapa de contacto (iii) poniendo en contacto un material de carga que comprende carbonato cálcico secado con el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico a una temperatura en el intervalo de 157 a 300 °C en una cámara de mezclado precalentada.

En una realización, el proceso comprende además una etapa de

(iv) secar el producto material de carga tratado superficialmente tras la etapa (iii), a una temperatura en el intervalo de 60 a 200 °C, preferentemente hasta que el contenido en humedad del producto material de carga tratado superficialmente está en el intervalo de 0,01 a 0,2 % en peso sobre la base del peso total del producto material de carga tratado superficialmente secado.

En dicha etapa de secado (iv), se seca el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa de contacto (iii) para obtener un producto material de carga tratado superficialmente secado.

Preferentemente, la etapa de secado (iv) se lleva a cabo después de la etapa de contacto (iii).

En general, la etapa de secado (iv) de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo a través de cualquier método de secado térmico conocido entre las personas especializadas para secar materiales en el intervalo de 98,0 a 99,99 % en peso, sobre la base del peso total del material.

Si el proceso comprende una etapa de secado (iv), debe apreciarse que la etapa de secado se lleva a cabo de tal manera que el producto material de carga tratado superficialmente secado obtenido tiene un contenido en humedad por debajo del contenido en humedad del producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iii).

De acuerdo con una realización, se lleva a cabo la etapa de secado (iv) en un molino de celda tal como conocen las personas especializadas en la materia. Preferentemente dicha etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 y 200 °C, preferentemente de 70 a 180 °C siendo sobre todo preferente de 80 a 175 °C.

Adicionalmente o alternativamente, el proceso comprende además una etapa de

(v) tratar el material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv) en una o más etapas con al menos un agente hidrofobizante a una temperatura de 30 a 200 °C, donde se agrega el al menos un agente hidrofobizante en una cantidad tal que la cantidad, en mg, del al menos un agente hidrofobizante en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es de 0,001 a 9 mg/m².

En una realización, se agrega el al menos un agente hidrofobizante en la etapa de tratamiento (iv) en una cantidad tal que la cantidad, en mg, del al menos un agente hidrofobizante en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es preferentemente de 0,01 a 8 mg/m² y más preferentemente de 0,1 a 4 mg/m².

En esta realización, el proceso de la invención comprende el contacto del material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv) con al menos un agente hidrofobizante que se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre grupos lineales, ramificados, alifáticos y cíclicos que tienen una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico, un polihidrogensiloxano, un aceite de silicona inerte, preferentemente polidimetilsiloxano, un aldehído alifático y mezclas de los mismos.

En lo que respecta al ácido carboxílico alifático, el anhídrido succínico mono-sustituido, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico, el polihidrogensiloxano, el aceite de silicona inerte y el aldehído alifático se remite a las definiciones expuestas cuando se ha definido el ácido carboxílico alifático, el anhídrido succínico mono-sustituido, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico, el polihidrogensiloxano, el aceite de silicona inerte y el aldehído alifático.

El proceso de la invención comprende una etapa de tratamiento (v). La etapa de tratamiento (v) se lleva a cabo preferentemente antes y/o durante y/o después de la etapa de contacto (iii) o después de la etapa de secado (iv).

En una realización, se lleva a cabo la etapa de tratamiento (v) preferentemente antes o durante o después de la etapa de contacto (iii) o después de la etapa de secado (iv). Por ejemplo, la etapa de tratamiento (v) se lleva a cabo durante o después de la etapa de contacto (iii) o después de la etapa de secado (iv), preferentemente durante la

etapa de contacto (iii) o después de la etapa de contacto (iii), más preferentemente durante la etapa de contacto (iii).

En el caso de llevar a cabo la etapa de tratamiento (v) durante la etapa de contacto (iii), se agrega preferentemente el agente de tratamiento superficial, es decir, el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, en una mezcla con al menos un agente hidrofobizante.

La etapa de tratamiento (v) se lleva a cabo preferentemente a la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de contacto (iii).

Preferentemente, se agrega el al menos un agente hidrofobizante como un compuesto puro, es decir, en forma no diluida.

Debe apreciarse que la relación en peso entre el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y el al menos un agente hidrofobizante agregado antes y/o durante y/o después de la etapa de contacto (iii) o después de la etapa de secado (iv) es preferentemente de 10:1 a 1:100. Por ejemplo, la relación en peso entre el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y el al menos un agente hidrofobizante agregado antes y/o durante y/o después de la etapa de contacto (iii) o después de la etapa de secado (iv) es preferentemente de 1:1 a 1:25 siendo sobre todo preferente de 1:5 a 1:10.

En una realización de la presente invención, la relación en peso entre el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y el al menos un agente hidrofobizante agregado antes y/o durante y/o después de la etapa de contacto (iii) o después de la etapa de secado (iv) es preferentemente de 1:10 a 1:17, como 1:1.3 a 1:15.

Si está presente, la etapa de tratamiento (v) preferentemente tiene lugar en condiciones de mezclado. Las personas especializadas en la materia podrán adaptar estas condiciones de mezclado (por ejemplo, la configuración de las palas de mezclado y la velocidad de mezclado) de acuerdo con el equipo de proceso que tengan.

En una realización de la presente invención, es posible poner en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv) con el al menos un agente hidrofobizante en un flujo constante, de modo que se proporcione una concentración constante del agente hidrofobizante en la etapa de tratamiento (v).

Alternativamente, se pone en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv) con el al menos un agente hidrofobizante en una etapa, donde dicho agente hidrofobizante se agrega preferentemente en una porción en la etapa de tratamiento (v).

En otra realización, el proceso de la invención puede ser un proceso discontinuo, es decir, se pone en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv) con el al menos un agente hidrofobizante en más de una etapa, donde dicho agente hidrofobizante se agrega preferentemente en porciones aproximadamente iguales en la etapa de tratamiento (v). Alternativamente, también es posible agregar el al menos un agente hidrofobizante en porciones no iguales al material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv), es decir, en porciones mayores o menores.

Por lo tanto, debe apreciarse que el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa de tratamiento (v) comprende en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y el al menos un agente hidrofobizante opcional.

Usos y productos

A la vista de los excelentes resultados del producto material de carga tratado superficialmente, tal como se ha definido, como agente alfa-nucleante, otro aspecto más de la presente invención se refiere al uso del producto material de carga tratado superficialmente como agente alfa-nucleante para poliolefinas, preferentemente para polipropileno.

En lo que respecta al producto material de carga tratado superficialmente y la poliolefina, se remite a las definiciones expuestas cuando se ha definido el producto material de carga tratado superficialmente y la poliolefina.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una mezcla madre que comprende el producto material de carga tratado superficialmente, tal como se define en el presente documento y una poliolefina.

En lo que respecta al producto material de carga tratado superficialmente y la poliolefina, se remite a las definiciones expuestas cuando se ha definido el producto material de carga tratado superficialmente y la poliolefina.

La expresión "mezcla madre" se refiere a una composición que tiene una concentración del producto material de carga tratado superficialmente que es mayor que la concentración en la composición de poliolefina que se utiliza normalmente para preparar el producto plástico final. Es decir, se sigue diluyendo la mezcla madre para obtener una composición de poliolefina que es adecuada para preparar el producto de plástico final.

Por ejemplo, la mezcla madre comprende el producto material de carga tratado superficialmente en una cantidad de 50 a 85 % en peso, preferentemente de 60 a 85 % en peso y más preferentemente de 70 a 80 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla madre.

Preferentemente, la poliolefina de la mezcla madre se selecciona del grupo que consiste en polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos, preferentemente polipropileno.

El producto material de carga tratado superficialmente puede agregarse a la poliolefina a través de cualquier método de mezclado apropiado conocido entre las personas especializadas en la materia, p.ej. por mezclado en fundido en una extrusora, preferentemente una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo, amasadoras continuas, como amasadoras de tipo Farrell o amasadoras discontinuas, como una mezcladora Bambury.

Otro aspecto de la presente invención se refiere por tanto a una composición de poliolefina que comprende el producto material de carga tratado superficialmente, tal como se define en el presente documento.

Tal como se ha mencionado ya, la composición de poliolefina que es adecuada para preparar los productos de plástico finales se obtiene diluyendo la mezcla madre.

En una realización de la presente invención, la composición de poliolefina utilizada para preparar el producto plástico final comprende el producto material de carga tratado superficialmente en una cantidad de 0,01 % en peso a 55 % en peso, preferentemente de 0,05 % en peso a 30 % en peso, más preferentemente de 0,075 % en peso a 20 % en peso siendo sobre todo preferente de 0,1 % en peso a 5 % en peso sobre la base del peso total de la composición de poliolefina.

Preferentemente, la poliolefina de la composición de poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos, preferentemente polipropileno.

Debe apreciarse que la poliolefina de la mezcla madre y de la composición de poliolefina es preferentemente la misma. Por tanto, preferentemente, la poliolefina de la mezcla madre y de la composición de poliolefina es la misma poliolefina seleccionada del grupo que consiste en polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos, preferentemente polipropileno.

La mezcla madre y/o la composición de poliolefina puede comprender al menos un aditivo.

el término "aditivo" cubre también aditivos que se proporcionan como una mezcla madre que contiene la poliolefina como un material vehículo tal como se ha descrito. Sin embargo, el término "aditivo" no cubre agentes α -nucleantes, es decir, el producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la presente invención. Los aditivos típicos son barredores de ácido, antioxidantes, como antioxidante fenólico y/o estabilizadores de luz de amina impedida, colorantes, pigmentos, como talco y carbonato cálcico, agentes anti-rayado, agentes dispersantes y vehículos.

La expresión "al menos un" aditivo en el sentido que se le da en la presente invención significa que el aditivo comprende, preferentemente consiste en, uno o más aditivo(s).

En una realización de la presente invención, el al menos un aditivo comprende, preferentemente consiste en, un aditivo. Alternativamente, el al menos un aditivo comprende, preferentemente consiste en, una mezcla de dos o más aditivos. Por ejemplo, el al menos un antioxidante comprende, preferentemente consiste en, una mezcla de dos o tres antioxidantes.

Preferentemente, el al menos un aditivo comprende, más preferentemente consiste en, una mezcla de dos o más aditivos.

En una realización, la composición de poliolefina comprende además carbonato cálcico como aditivo y, opcionalmente, otros aditivos. Si la composición de poliolefina comprende carbonato cálcico, el carbonato cálcico está presente preferentemente en una cantidad de 0,1 a 50 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 40 % en peso

siendo sobre todo preferente de 0,3 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina.

Debe apreciarse que el carbonato cálcico agregado como aditivo difiere del producto material de carga tratado superficialmente de la presente invención. En particular, preferentemente, el carbonato cálcico agregado como aditivo está desprovisto de un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico estando presente en al menos una parte del área superficial accesible del carbonato cálcico.

El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la presente invención imparte propiedades mecánicas excelentes a los productos plásticos finales. En particular, el producto material de carga tratado superficialmente imparte propiedades mecánicas excelentes como el módulo y/o límite elástico a los productos plásticos finales, cuando se proporciona el producto material de carga tratado superficialmente en forma de la composición polímero de la presente invención.

Por tanto, la presente invención se refiere en otro aspecto más a un artículo que comprende la composición de poliolefina. Adicionalmente o alternativamente, la presente invención se refiere a un artículo que comprende el producto material de carga tratado superficialmente, tal como se define en el presente documento.

En lo que respecta al producto material de carga tratado superficialmente y la composición de poliolefina, se remite a las definiciones expuestas cuando se ha definido el producto material de carga tratado superficialmente y la composición de poliolefina.

Debe apreciarse que el artículo puede prepararse a través de todas las técnicas conocidas en la técnica utilizadas para la preparación de productos plásticos. Por ejemplo, puede prepararse el artículo de la presente invención a través de los procesos perfectamente conocidos de moldeo por soplado, proceso de moldeo por inyección, moldeo de termoconformado, proceso de rotomoldeo, proceso de extrusión, p.ej., utilizado para tuberías o perfiles o los procesos utilizados para preparar películas y similares.

En una realización, el artículo es una película. Ha de entenderse que el término "película" o "película respirable" se refiere a una lámina.

Debe apreciarse que la película y/o película respirable puede prepararse a través de técnicas conocidas en la especialidad utilizadas para preparar dichas películas. Por ejemplo, puede prepararse la película de la presente invención a través de técnicas muy conocidas utilizadas para preparar películas estiradas/orientadas y, preferentemente, películas de revestimiento por extrusión, películas de soplado, películas sopladas técnicas, mono cinta, películas coladas y similares.

Por consiguiente, los artículos de acuerdo con la presente invención se caracterizan por que contienen el producto material de carga tratado superficialmente de la invención y por tener mejores propiedades de material, como puedan ser unas mejores propiedades mecánicas como módulo y/o límite elástico.

Por consiguiente, el producto material de carga tratado superficialmente de la invención se implementa ventajosamente como agente alfa-nucleante en una composición de poliolefina que comprende al menos una poliolefina y de 0,01 % en peso a 55 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina, del producto material de carga tratado superficialmente.

El artículo se selecciona preferentemente del grupo que comprende productos de higiene, productos médicos y sanitarios, productos de filtro, productos geotextiles, productos agrícolas y de horticultura, prendas de vestir, calzado y productos de equipaje, productos domésticos e industriales, productos para envasado, como envases para bebidas, bandejas o platos, productos de construcción, artículos para el automóvil y similares.

Preferentemente, los productos para la higiene se seleccionan del grupo que comprende productos para la higiene absorbentes, como pañales, compresas, productos para incontinencia en adultos, bandas depiladoras, vendas y apósitos para heridas, esponjas para el baño y desmaquilladoras desechables, zapatillas y calzado desechables, manteles y tapetes, mascarilla facial, pantorrilleras, capas de absorción/distribución, envolturas de núcleos, contracubiertas, dilatadores de orejas, zonas de aterrizaje, bayetas, sistemas de sujeción; y toallitas como toallitas húmedas, toallitas para el cuidado de la piel, toallitas para bebés, toallitas faciales, toallitas limpiadoras, toallitas para las manos y para el cuerpo, paños, toallitas para la higiene personal, toallitas para la higiene femenina, toallitas antibacterias y toallitas medicadas.

Preferentemente, los productos médicos y sanitarios se seleccionan del grupo que comprende productos médicos que se pueden esterilizar, envases médicos, cápsulas como cápsulas desechables quirúrgicas, prendas protectoras, batas quirúrgicas, mascarillas quirúrgicas y mascarillas quirúrgicas, trajes quirúrgicos, cubiertas quirúrgicas, cortinas quirúrgicas, envolturas, paquetes, esponjas, vendas, toallitas, ropa de cama, batas para controlar la contaminación, batas para realizar exámenes, batas de laboratorio, batas de aislamiento, administración transdérmica de medicamentos, sudarios, protectores, envases de procedimiento, envases térmicos, fundas de bolsas de ostomía,

cintas de fijación, colchones de incubadora, bolsas de esterilización (envoltura CSR), cuidado de heridas, bolsas de frío/calor, sistemas de administración de fármacos como parches.

5 Preferentemente, los productos de filtro se seleccionan del grupo que consiste en filtros de gasolina, filtros de aceite, filtros de aire, filtros de agua, filtros de café, bolsas de té, filtros para la industria farmacéutica, filtros para procesamiento mineral, cartuchos para líquidos y filtros de bolsa, bolsas para aspiradora, membranas alergénicas y estratificados de capas no tejidas.

10 Preferentemente, los productos geotextiles se seleccionan del grupo que consiste en estabilizadores del suelo, capas base de carretera, estabilizadores de cimientos, control de la erosión, construcción de canales, sistemas de drenaje, protección de geomembrana, protección anticongelante, c obertura agrícola, barreras de agua de estanques y canales, barreras contra la infiltración de arenas para tejas de drenaje y revestimientos de vertederos.

15 Preferentemente, los productos agrícolas y de horticultura se seleccionan del grupo que comprende cubiertas para cultivos, protección de plantas, cubiertas para semillas, telas para el control de malas hierbas, cubiertas de invernadero, bolsas para el control de las raíces, cultivos de plantas biodegradables, esteras porosas y telas de tipo landscape fabric.

20 Preferentemente, los productos de prendas de vestir, calzado y equipaje se seleccionan del grupo que comprende entretelas, como frentes de abrigo, cuellos, cinturones, solapas, etc., ropa interior desechable, componentes de calzado como cordones de zapato, reforzamiento de ojales, refuerzos para zapatos atléticos y sandalias, cubiertas de la suela interior, etc., componentes para bolsas, agentes de unión, etiquetas de composición y cuidados (lavado).

25 Preferentemente, los productos de envasado se seleccionan del grupo que comprende entretelas como envases desecantes, envases absorbentes, cajas de regalo, cajas de archivos, bolsas no tejidas, cubiertas para libros, sobres de correo, sobres de correo expreso, bolsas para mensajería y similares. Como un ejemplo más, los productos de envasado pueden ser envases para bebidas, bandejas o platos.

30 Preferentemente, los productos domésticos e industriales se seleccionan del grupo que comprende abrasivos, ropa de cama como fundas para muelles ensacados, capas de separación, fundas para colchones, colchas, respaldos acolchados, fundas de edredón, fundas de almohada, etc., persianas/cortinas, alfombras/tejidos bases para alfombras, esterillas, alfombrillas, moquetas, esterillas para el baño, etc., material para cubierta y separación, bolsas de detergente, láminas suavizantes de tela, suelos, muebles/tapicería, como la tapicería interior, telas para cojines, tapetes, cubre colchones, correas, etc., mopas, manteles, bolsas de té y café, bolsas para la aspiradora, cubiertas de pared, trapos, como trapos para la limpieza doméstica, bayetas para el suelo, bayetas para la limpieza, bayetas para el cuidado de mascotas, etc., construcción de automóviles, cableado, ingeniería civil, envases de filtración, prendas protectoras, base primaria y secundaria para alfombras, materiales compuestos, laminados para velas de barcos, laminados para manteles, esteras, soporte/estabilizador para máquina bordadora, envases en los que se necesita porosidad, aislamiento como acolchado de fibra de vidrio, almohadas, cojines, acolchado, como acolchado para tapicería, relleno para colchas o edredones, mascarillas de consumo o médicas, sobres de correo, lonas, cubiertas para tiendas de campaña y transporte (madera, acero), prendas de vestir desechables como fundas para los pies y abrigo y cubiertas para la casa resistentes a la intemperie.

45 Preferentemente, los productos de construcción se seleccionan del grupo que comprende cubiertas para la casa, tela asfáltica, bases de carretera y raíles y pistas de tenis, revestimiento de paredes, revestimientos de paredes acústicos, materiales para el tejado, cubiertas para tejas, estabilizadores del suelo, bases para carretera, estabilizadores de cimientos, control de la erosión, construcción de canales, sistemas de drenaje, protección de geomembrana, protección anti-congelante, cubiertas agrícolas, barreras contra el agua en estanques y canales y barreras contra la filtración de arenas para tejas de drenaje.

50 Los ejemplos que se exponen a continuación sirven para ilustrar la invención pero no se pretende que limiten la invención a las realizaciones ilustradas. Los ejemplos que se exponen a continuación demuestran la eficiencia del producto material de carga tratado superficial de acuerdo con la presente invención como agente alfa-nucleante para olefinas.

55 EJEMPLOS

Métodos de medición

60 Se utilizan los siguientes métodos de medición para evaluar los parámetros dados en los ejemplos y las reivindicaciones.

Distribución del tamaño de partícula (% en masa de partículas con un diámetro < X) y diámetro mediana por peso (d50) de un material en partículas

65 Tal como se utiliza en el presente documento y como se define de forma general en la técnica, el valor “d50” se

determina sobre la base de las mediciones realizadas utilizando un Sedigraph™ 5100 o 5120 de Micromeritics Instrument Corporation (software de instrumento operativo versión 1.04) y se define como el tamaño en el que un 50 % (punto mediana) del volumen o masa de partículas se contabiliza como partículas que tiene un diámetro más fino que el valor especificado y el 50 % restante es más grueso que el valor especificado.

El método y el instrumento son conocidos entre las personas especializadas en la materia y se suelen utilizar para determinar la distribución del tamaño de partícula de cargas y pigmentos. Se lleva a cabo la medición en una solución acuosa de 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y 0,05 % en peso de un dispersante de poliacrilato sódico de bajo peso molecular. Se dispersan las muestras utilizando un agitador de alta velocidad y velocidad supersónica.

Área superficial específica BET de un material

A lo largo del presente documento, se determinó el área superficial específica (en m^2/g) de un material en partículas utilizando el método BET (utilizando nitrógeno como gas adsorbente) que es muy conocido entre las personas especializadas en la materia (ISO 9277:1995). El área superficial total (en m^2) del material en partículas, se obtiene pues multiplicando el área superficial específica y la masa (en g) del material en partículas. El método y el instrumento son conocidos entre las personas especializadas en la materia y se suelen utilizar para determinar la superficie específica de materiales en partículas.

Contenido en humedad

Se mide el contenido en humedad del producto material de carga tratado superficialmente o material de carga que comprende carbonato cálcico de acuerdo con el método de titulación colorimétrica de Karl Fischer, desorbiendo la humedad en un horno a 220 °C y pasándolo continuamente hacia un colorímetro KF (Un Titulador C30 colorimétrico KF de Mettler Toledo, combinado con un horno Mettler DO 0337) utilizando N_2 seco a 100 ml/min durante 10 min. Debe tenerse en cuenta la curva de calibración utilizando agua y una brida ciega de flujo de gas de 10 min gas sin una muestra.

Nivel de revestimiento

El peso total del agente de tratamiento superficial sobre el área superficial total de la carga puede determinarse por ejemplo por análisis termogravimétrico por pérdida de masa a entre 105 °C y 400 °C.

Temperatura de inicio de la cristalización (=COT)

La temperatura de inicio de la cristalización se analizó como la temperatura de cristalización inicial de acuerdo con ISO 11357-7 enfriando hasta 220 °C con una velocidad de 10K/min con crisoles de aluminio. Se determinó como la temperatura de punto de cruce de la tangente con el valor basal y la tangente con el codo del pico cuando el la máxima exotérmica comienza en el punto de máximo gradiente empleando el software STARE (versión 11.00a (Build 4393) facilitado por Mettler-Toledo AG.

Calorimetría de barrido diferencial

Se puede emplear Calorimetría de barrido diferencial para determinar la temperatura de fusión de la poliolefina. La DSC se lleva a cabo de acuerdo con DIN 51005: 1983-11.

Enfriamiento de cristalinidad

Se midió la cristalinidad relativa en % (= enfriamiento de cristalinidad) de acuerdo con ISO 11357-7 enfriando a partir de 220 °C con una velocidad 10K/min con crisoles de aluminio.

Límite elástico (muestra de ensayo moldeada por inyección)

Se determina el límite elástico de acuerdo con ISO 527-2/1B/50 (Tipo de muestra 1B velocidad de ensayo 50 mm/min, la muestra fue moldeada por inyección).

Módulo E (muestra de ensayo moldeada por inyección)

Se determina el Módulo E de acuerdo con ISO 527-2/1B/50 (Tipo de muestra 1B, velocidad de ensayo 1 mm/min, la muestra fue moldeada por inyección).

E-Módulo (lámina)

Se llevó a cabo la determinación del Módulo E de acuerdo con ISO 527-2/1BA (el ancho de muestra fue de 5 mm y la longitud de ensayo 25 mm, la velocidad de ensayo fue 1 mm/min, se extruyó la muestra con un troquel plano y se calandró y mecanizó para obtener una lámina en la dirección de la máquina, espesor 1 mm).

Límite elástico (lámina)

Se llevó a cabo la determinación del límite elástico de acuerdo con ISO 527-2/1BA/50 (el ancho de muestra fue de 5 mm y la longitud de ensayo 25 mm, la velocidad de ensayo fue 1 mm/min, se extruyó la muestra con un troquel plano y se calandró y mecanizó para obtener una lámina en la dirección de la máquina).

Carga superior de una caja termoconformada

Se analizó la resistencia de carga superior de una caja termoconformada de acuerdo con ASTM Norma D2659-95 en una máquina de prueba de materiales Zwick Z020 con una velocidad fija de cruceta de 10,0 mm/minuto.

2 Materiales de partida

Para los experimentos descritos en las secciones 3.1 a 3.3 se utilizaron los materiales de partida de acuerdo con la Tabla 1.

Tabla 1: Materiales de partida.

Compuesto	Nombre comercial	Proveedor
CaCO ₃ (mármol italiano, $d_{50} = 1,7 \mu\text{m}$, $d_{98} = 6,5 \mu\text{m}$)	Omyacarb 1 - AV	Omya
Ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico (pf = 157 °C) = NOR	Número de producto: N0753; Número CAS: 1724-08-09	TCI Europa
sal de Ca de ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico ^a	-	-
sal Na de ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico ^a	-	-
ácido pimélico	Número CAS 111-16-0	Sigma-Aldrich
Talco	Finntalc M15	Mondomineral s
Ácido esteárico	-	Omya Hamburg GmbH
Polipropileno 1	Borealis BEC50	Borealis
Polipropileno 2	Borealis HF 136 MO	Borealis
Polipropileno 3	Borealis HC 600 HF	Borealis
a) Sintetizado por métodos convencionales utilizando NOR como material de partida.		

3.1 Tratamiento superficial de carbonato cálcico

Se secaron las materias primas durante toda la noche en un horno de secado a una temperatura de 160 °C. A continuación, se llevó a cabo el tratamiento superficial del carbonato cálcico, es decir, la etapa de revestimiento en seco utilizando una mezcladora MTI (la temperatura depende del agente de tratamiento superficial, véase Tabla 2 (= T1)). Se cargó directamente el carbonato cálcico secado desde el horno a la cámara de mezclado precalentada de la mezcladora MTI, sin enfriar el carbonato cálcico secado, donde se desplazó en una corriente de tipo clavija durante 5 minutos a una velocidad de 1.500 rpm. Se incorporó el agente de tratamiento superficial en la cámara de mezclado y se mezcló la mezcla obtenida dos veces durante el período de tiempo total que se da en la Tabla 2 a 1.500 rpm a una temperatura T, tal como se indica en la Tabla 2. Se enfrió el producto material de carga tratado superficialmente obtenido hasta la temperatura (= T2) tal como se indica en la Tabla 2, que corresponde a la temperatura del producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la cámara de mezclado de la mezcladora MTI.

Tabla 2: Condiciones de procesamiento

Agente de tratamiento superficial	T1 [°C]	Tiempo [minutos]	T2 [°C]
NOR	195	10	135
Ácido esteárico	100	30	50
Ácido pimélico	150	30	90
NOR + ácido esteárico ^{a)}	195	10	50
a): las relaciones se pueden reunir de las muestras E8 y E9 de la Tabla 5.			

3.2 Preparación de mezclas madres de polipropileno

Se prepararon de forma continua mezclas madres de polipropileno en una amasadora Buss a escala de laboratorio (PR46 de Buss AG, Suiza). Se agregaron todos los ingredientes con alimentadores de tuerca gravimétricos. Se introdujeron los ingredientes minerales en dos alimentadores laterales en una relación 50:50. Todos los demás alimentadores se introdujeron en la tolva principal. Se ajustó la velocidad de tuerca a 250 rpm. La producción fue de 3 kg a la hora. Se graduaron en rampa las temperaturas del tambor de la unidad de procesamiento en descenso desde 200 °C a 170 °C. Se ajustó el tambor de descarga a 190 °C. Se granuló en hebras la mezcla madre obtenida.

3.3 Adición de la mezcla madre a formulaciones de polipropileno

Se diluyeron las mezclas madre de acuerdo con la formulación final mezclando los microgránulos de la mezcla madre y microgránulos de polímero vírgenes en una mezcladora de tambor. A continuación, se introdujo la mezcla en la tolva de entrada de la máquina de procesamiento.

3.4 Preparación de compuestos de polipropileno

Se diluyeron los compuestos de polipropileno de las mezclas madre preparadas de acuerdo con el punto 3.3 anterior en una extrusora de tornillo simple Dr. Collin 30 mm x 30D. Se graduaron en rampa las temperaturas del tambor hasta 190 °C en la entrada a 245 °C en el troquel. Se ajustó la temperatura del troquel a 245 °C. Se granularon en hebra los compuestos obtenidos.

3.5 Termoconformado

Para el termoconformado se extruyeron láminas de 1 mm de espesor en una extrusora de tornillo simple Dr. Collin 30 mm x 30D, con un troquel plano de 250 mm. Se calandraron las láminas en una unidad de cilindro enfriador Módulo A de Dr. Collin. La velocidad del tornillo fue aproximadamente 130 rpm. Se graduaron en rampa las temperaturas del barril desde 190 °C en la entrada a 245 °C en el troquel. Se ajustó la temperatura del troquel en 245 °C. Se ajustó la temperatura del cilindro enfriador en 60 °C. La velocidad del rodillo fue 1 m/min.

Se realizó el termoconformado en una estación de vacío independiente ILLIG UA100G con calefactores de infrarrojo superiores. Se conformaron las muestras con un molde de aluminio positivo. A partir de este molde, se conformaron cajas de aproximadamente 5 cm de altura y 8 cm X 4 cm de ancho sin utilizar punzón de estiramiento previo ni soplado previo. Los radiadores tenían 600 °C, el tiempo de calentamiento fue 32 segundos. La temperatura de la lámina inmediatamente antes del conformado fue aproximadamente 155 °C. A continuación, se enfriaron las muestras en caliente con un fuelle durante 12 segundos.

4 Resultados

4.1 Temperatura de inicio de la cristalización (=COT)

Se prepararon los compuestos de polipropileno tal como se resumen en la Tabla 3 aplicando el procedimiento indicado en el punto 3.4, se utilizó polipropileno 1 de acuerdo con la Tabla 1.

Tabla 3: Temperatura de inicio de la cristalización de polipropileno compuestos

No.	Aditivo/Carga		Agente de tratamiento superficial		COT [°C]
	Tipo	Cantidad [peso] ^a	Tipo	Cantidad [% en peso] ^b	
CE1	-	-	-	-	120
CE2	CaCO ₃	1	-	-	120
CE3	CaCO ₃	1	Ácido esteárico	1	120
CE4	CaCO ₃	1	Ácido pimélico	1	128
CE5	NOR	0,01	-	-	126
CE6	Sal Ca de NOR	0,01	-	-	130
CE7	Sal Na de NOR	0,01	-	-	127
CE8	CaCO ₃ NOR	1 0,01	-	-	131
CE9	CaCO ₃ Sal Ca de NORc)	1 0,01	-	-	130
E1	CaCO ₃	1	NOR	1	134
a) Cantidad de aditivo/carga sobre la base del peso de la composición de polipropileno; b) Cantidad de agente de tratamiento superficial sobre la base del peso de la carga; c) Obtenido por co-extrusión.					

Tal como se puede deducir de la Tabla 3 un compuesto de polipropileno que comprende el producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la presente invención (E1) tiene una mayor temperatura de inicio de la cristalización que un polipropileno compuesto que comprende cargas sin tratar (CE2) u otras cargas tratadas superficialmente (CE3 y CE4) o un agente de tratamiento superficial en solitario (CE5, CE6 y CE7). Asimismo, la temperatura de inicio de la cristalización de un compuesto de polipropileno de acuerdo con la presente invención es mayor que la temperatura de inicio de la cristalización de un compuesto de polipropileno que comprende una mezcla de una carga y un agente de tratamiento superficial donde no se ha llevado el tratamiento superficial de la carga (CE8 y CE9).

Se prepararon los compuestos de polipropileno tal como se resumen en la Tabla 4 aplicando el procedimiento indicado en el punto 3.4, se utilizó polipropileno 1 de acuerdo con la Tabla 1.

Tabla 4: Temperatura de inicio de la cristalización de compuestos de polipropileno.

No.	Aditivo/Carga		Agente de tratamiento superficial		Cantidad de sustancia activa [% p]	COT [°C]
	Tipo	Cantidad [% p] ^a	Tipo	Cantidad [% p] ^b		
CE10	Sal Ca de NOR	0,01	-	-	0,01	130
CE11	Sal Ca de NOR	0,1	-	-	0,1	133
CE12	Sal Ca de NOR	1	-	-	1	136
E2	CaCO ₃	0,1	NOR	1	0,001	130
E3	CaCO ₃	1	NOR	1	0,01	134
E4	CaCO ₃	2	NOR	1	0,02	135
E5	CaCO ₃	5	NOR	1	0,05	136
E6	CaCO ₃	10	NOR	1	0,1	137
a) Cantidad de aditivo/carga sobre la base de la composición de polipropileno;						
b) Cantidad de agente de tratamiento superficial sobre la base del peso de la carga						

En la Tabla 4 se muestra una comparación de las temperaturas de inicio de la cristalización de compuestos de polipropileno que comprenden la sal de calcio de ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico (CE10 a CE12) y entre compuestos de polipropileno que comprenden el producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la presente invención (E2 a E6). A una cantidad equivalente de sustancia activa, la temperatura de inicio de la cristalización del compuesto de polipropileno que comprende el producto material de carga tratado superficialmente de la invención es significativamente más alta que para el compuesto de polipropileno de la técnica anterior. Asimismo, puede observarse en la Tabla 4 que el producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la presente invención tiene un efecto a concentraciones muy bajas, la temperatura de inicio de la cristalización de un compuesto de polipropileno es 10 °C más alta que para el polímero virgen (CE1 y E2).

Se preparó la mezcla madre de polipropileno que comprende 60 % en peso de CaCO₃ tal como se resume en la Tabla 5 aplicando el procedimiento indicado en el punto 3.2 anterior. Se utilizó polipropileno 3 de acuerdo con Tabla 1. Se realizó el tratamiento superficial para CE14, E7, E8 y E9 tal como se ha descrito en el punto 3.1. Para E10 y E11 se utilizaron las mezclas de E7 y CE14 para la mezcla madre en una relación de 50:50 y 10:90 respectivamente.

En la Tabla 5 los resultados indican que los compuestos de polipropileno que comprende una carga tratada superficialmente con mezclas de un agente de tratamiento superficial de la técnica anterior y el agente de tratamiento superficial de la invención (E7 a E11) tienen temperaturas de inicio de la cristalización más altas que los compuestos de polipropileno que comprenden una carga sin tratar (CE13) o cargas tratadas superficialmente con un agente de tratamiento superficial de la técnica anterior (CE14). Una mezcla (E10 o E11) de una carga que ha sido tratada superficialmente con NOR (E7) y una carga que ha sido tratada superficialmente con ácido esteárico (CE14) proporciona unos resultados similares con respecto a una carga obtenida por tratamiento superficial de la carga con ácido esteárico y NOR (=E8 y E9).

Tabla 5: Temperatura de inicio de la cristalización de mezclas madre de polipropileno.

Tabla C: Temperatura de inicio de la cristalización de mezclas madre de polipropileno.							
No.	Aditivo/Carga		Agente de tratamiento superficial				COT [°C]
	Tipo	Cantidad [% p] ^a	Tipo		Cantidad [% p] ^b		
CE13	CaCO ₃	60	-		-		122
CE14	CaCO ₃	60	Ácido esteárico		0,89		123
E7	CaCO ₃	60	NOR		0,61		140
E8	CaCO ₃	60	NOR	Ácido esteárico	0,31	0,45	140
E9	CaCO ₃	60	NOR	Ácido esteárico	0,06	0,80	138
E10	CaCO ₃	60	NOR	Ácido esteárico	0,31 ^c	0,45 ^c	141
E11	CaCO ₃	60	NOR	Ácido esteárico	0,06 ^c	0,80 ^c	138
a) Cantidad de aditivo/carga sobre la base del peso de la composición de polipropileno;							
b) Cantidad de agente de tratamiento superficial sobre la base del peso de la carga.							
c) Cantidad efectiva de recubrimiento de las mezclas de E7 y CE 14 sobre la base del peso de la carga.							

4.2 Enfriamiento de cristalinidad

Se prepararon los compuestos de polipropileno tal como se resumen en la Tabla 6 aplicando el procedimiento indicado en el punto 3.4, se utilizó polipropileno 2 de acuerdo con la Tabla 1.

Tabla 6: Enfriamiento de cristalinidad de compuestos de polipropileno

No.	Aditivo/Carga		Agente de tratamiento superficial		COT [°C]	Enfriamiento de cristalinidad [%]
	Tipo	Cantidad [% p] ^a	Tipo	Cantidad [% p] ^b		
CE15	-	-	-	-	121	46
CE16	CaCO ₃	1	-	-	121	48
CE17	CaCO ₃	10	-	-	122	46
CE18	CaCO ₃	20	-	-	124	49
CE19	CaCO ₃	40	-	-	126	48
CE20	CaCO ₃	1	Ácido esteárico	1	121	46
CE21	CaCO ₃	10	Ácido esteárico	1	121	49
CE22	CaCO ₃	20	Ácido esteárico	1	121	50
CE23	CaCO ₃	40	Ácido esteárico	1	121	49
CE24	Talco	1	-	-	126	48
CE25	Talco	10	-	-	130	46
CE26	Talco	20	-	-	131	46
CE27	Talco	40	-	-	133	49
E12	CaCO ₃	1	NOR	1	134	60
E13	CaCO ₃	10	NOR	1	137	59
E14	CaCO ₃	20	NOR	1	137	58
E15	CaCO ₃	40	NOR	1	139	51

a) Cantidad de aditivo/carga sobre la base del peso de la composición de polipropileno;
b) Cantidad de agente de tratamiento superficial sobre la base del peso de la carga.

Los resultados de la Tabla 6 demuestran que los compuestos de polipropileno que comprenden una carga tratada superficialmente con el agente de tratamiento superficial de la invención (E12 a E15) no solamente tienen una temperatura de inicio de la cristalización más alta sino también una mayor cristalinidad que los compuestos de polipropileno que comprenden una carga sin tratar (CE16 a CE19) o cargas tratadas superficialmente con un agente de tratamiento superficial de la técnica anterior (CE20 a CE23) o talco, que es conocido como un mineral nucleante activo.

- 10 Se prepararon los compuestos de polipropileno resumidos en la Tabla 7 aplicando el procedimiento indicado en el punto 3.4, se utilizó polipropileno 2 de acuerdo con Tabla 1.

- 15 Tal como se puede deducir de la Tabla 7 los compuestos de polipropileno que comprenden un producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la presente invención presentan al mismo nivel de carga mejores propiedades mecánicas que los compuestos de polipropileno (E16 a E19) que comprenden cargas sin tratar (CE29 a CE32) o cargas tratadas con ácido esteárico (CE32 a CE36).

4.3 Propiedades mecánicas

20 **Tabla 7:** Propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno

No.	Aditivo/Carga		Agente de tratamiento superficial		Límite elástico [N/mm ²]	E-Módulo [N/mm ²]
	Tipo	Cantidad [% p] ^a	Tipo	Cantidad [% p] ^b		
CE28	-	-	-	-	32	1200
CE29	CaCO ₃	1	-	-	33	1349
CE30	CaCO ₃	10	-	-	31	1555
CE31	CaCO ₃	20	-	-	29	1713
CE32	CaCO ₃	40	-	-	24	2414
CE33	CaCO ₃	1	Ácido esteárico	1	33	1336
CE34	CaCO ₃	10	Ácido esteárico	1	32	1566
CE35	CaCO ₃	20	Ácido esteárico	1	29	1829
CE36	CaCO ₃	40	Ácido esteárico	1	25	2655
E16	CaCO ₃	1	NOR	1	36	1498
E17	CaCO ₃	10	NOR	1	34	1681
E18	CaCO ₃	20	NOR	1	32	1936
E19	CaCO ₃	40	NOR	1	28	2602

a) Cantidad de aditivo/carga sobre la base del peso de la composición de polipropileno;
b) Cantidad de agente de tratamiento superficial sobre la base del peso de la carga.

4.4 Aplicación en termoconformado

Se prepararon los compuestos de polipropileno resumidos en la Tabla 8 aplicando el procedimiento indicado en el punto 3.4, se utilizó polipropileno 3 de acuerdo con la Tabla 1. Se llevó el termoconformado aplicando el procedimiento de acuerdo con el punto 3.5.

Tabla 8: Propiedades mecánicas antes y después termoconformado

No.	Aditivo/Carga		Agente de tratamiento superficial		Límite elástico (lámina) [N/mm ²]	Módulo E (lámina) [N/mm ²]	Carga superior caja termoconformada [N]
	Tipo	Cantidad [% p] ^a	Tipo	Cantidad [% p] ^b			
CE37	-	-	-	-	31,6	1470	260
CE38	CaCO ₃	20	Ácido esteárico	0,89	29,4	2120	304
E20	CaCO ₃	20	NOR	0,61	31,7	2230	401
a) Cantidad de aditivo/carga sobre la base del peso de la composición de polipropileno;							
b) Cantidad de agente de tratamiento superficial sobre la base del peso de la carga.							

Tal como se puede deducir de la Tabla 8 las propiedades mecánicas de una lámina utilizada para termoconformado y la caja termoconformada después del proceso de termoconformado se mejora cuando se utiliza el producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un producto material de carga tratado superficialmente para alfa-nucleación de poliolefinas, que comprende

- (a) un material de carga que comprende carbonato cálcico, y
 (b) un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, estando presente en al menos una parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de 0,0001 % en peso a 30 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

2. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la reivindicación 1, donde la poliolefina se selecciona del grupo que consiste en polibutileno, polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos y preferentemente polipropileno.

3. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde material de carga que comprende carbonato cálcico se selecciona del grupo que consiste en carbonato cálcico molido natural, carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico modificado superficialmente y mezclas de los mismos.

4. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de carga que comprende carbonato cálcico se selecciona entre carbonato cálcico molido natural y, preferentemente, se selecciona del grupo que consiste en mármol, caliza, tiza, dolomita y mezclas de los mismos.

5. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico, en mg, en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es de 0,001 mg/m² a 500 mg/m², preferentemente de 0,01 mg/m² a 250 mg/m² y más preferentemente de 0,1 mg/m² a 30 mg/m².

6. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico está presente en el área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico en una cantidad de 0,001 % en peso a 10 % en peso y más preferentemente de 0,01 % en peso a 2 % en peso, sobre la base del peso en seco total del material de carga que comprende carbonato cálcico.

7. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de sodio, sales de potasio, sales de amonio y mezclas de las mismas y/o la sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico se selecciona entre sales de calcio, sales de magnesio y mezclas de las mismas.

8. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el producto material de carga tratado superficialmente comprende además

- (c) al menos un agente hidrofobizante en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, donde la cantidad, en mg, del al menos un agente hidrofobizante en al menos parte del área superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es de 0,001 a 9 mg/m², preferentemente, de 0,01 a 8 mg/m² y más preferentemente de 0,1 a 4 mg/m².

9. El producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con reivindicación 8, donde el al menos un agente hidrofobizante se selecciona del grupo que consiste en un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C₄ a C₂₄ y/o sus productos de reacción, un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre grupos lineales, ramificados, alifáticos y cíclicos que tienen una cantidad total de átomos de carbono de al menos C₂ a C₃₀ en el sustituyente y/o sus productos de reacción, una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más monoésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y uno o más diésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción, un polihidrogensiloxano y/o sus productos de reacción, un aceite de silicona inerte, preferentemente, polidimetilsiloxano, y/o sus productos de reacción, un aldehído alifático y/o sus productos de reacción y mezclas de los mismos.

10. Un proceso para la preparación del producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas:

- (i) proporcionar un material de carga que comprende carbonato cálcico,
 (ii) proporcionar un ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o una sal monovalente del ácido

- biciclo[2.2.1]heptano-2,3- dicarboxílico y/o una sal divalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico,
 (iii) poner en contacto el material de carga que comprende carbonato cálcico y el ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-
 dicarboxílico y/o la sal monovalente del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico y/o la sal divalente del ácido
 biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico a una temperatura en el intervalo de 157 a 300 °C, y
 5 (iv) secar el producto material de carga tratado superficialmente después de la etapa (iii), a una temperatura en el
 intervalo de 60 a 200 °C, preferentemente, hasta que el contenido en humedad del producto material de carga
 tratado superficialmente está en el intervalo de 0,01 a 0,2 % en peso, sobre la base del peso total del producto
 material de carga tratado superficialmente secado.
- 10 11. El proceso de acuerdo con reivindicación 10, donde el proceso comprende además una etapa de
- (v) tratar el material de carga que comprende carbonato cálcico antes y/o durante y/o después de la etapa (iii) o
 el producto material de carga tratado superficialmente obtenido en la etapa (iv) en una o más etapas con al
 menos un agente hidrofobizante a una temperatura de 30 a 200 °C, donde se agrega el al menos un agente
 15 hidrofobizante en una cantidad tal que la cantidad, en mg, del al menos un agente hidrofobizante en el área
 superficial accesible del material de carga que comprende carbonato cálcico, en m², es de 0,001 a 9 mg/m²,
 preferentemente, de 0,01 a 8 mg/m² y más preferentemente de 0,1 a 4 mg/m².
- 20 12. Una mezcla madre que comprende el producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con
 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y una poliolefina.
13. Una composición de poliolefina que comprende el producto material de carga tratado superficialmente de
 acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 25 14. La mezcla madre y/o composición de poliolefina de acuerdo con reivindicación 12 o 13, donde la poliolefina se
 selecciona del grupo que consiste en polibutileno, polipropileno, polietileno y mezclas de los mismos,
 preferentemente, polipropileno.
- 30 15. La composición de poliolefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, que comprende de
 0,01 % en peso a 55 % en peso, preferentemente, de 0,05 % en peso a 30 % en peso, más preferentemente, de
 0,075 % en peso a 20 % en peso, incluso más preferentemente, de 0,1 % en peso a 5 % en peso del producto
 material de carga tratado superficialmente, sobre la base del peso total de la composición de poliolefina.
- 35 16. Un artículo que comprende la composición de poliolefina de acuerdo con reivindicación 14 o 15.
17. Uso del producto material de carga tratado superficialmente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9
 como agente alfa-nucleante para poliolefinas, preferentemente para polipropileno.