



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 550**

51 Int. Cl.:
C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07704508 .6**

96 Fecha de presentación : **09.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1984442**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2008**

54 Título: **Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto y métodos para prepararlos.**

30 Prioridad: **14.02.2006 EP 06290251**
14.03.2006 US 781980 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.08.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.08.2010

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Pirri, Rosangela y**
Hajji, Philippe

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 343 550 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

Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto y métodos para prepararlos.

5 Campo del invento

El presente invento se refiere a agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto (por vía de ejemplo para un PVC), preparados mediante desecación por atomización, coagulación, coagulación por congelación u otros métodos conocidos de recuperación. De manera más exacta, se refiere a unos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto, preparados por:

> o bien una desecación por atomización, coagulación, coagulación por congelación o por otros métodos conocidos de recuperación de una mezcla de un látex o de una suspensión espesa de clásicos agentes modificadores de la resistencia al impacto y de una suspensión espesa de un material de carga inorgánico,

> o bien operaciones simultáneas de desecación por atomización o coagulación de (i) un látex o una suspensión espesa de clásicos agentes modificadores de la resistencia al impacto y de (ii) una suspensión espesa de un material de carga inorgánico.

Estos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto se recuperan en forma de un polvo, luego dicho polvo se introduce en una matriz termoplástica cuya resistencia al impacto ha de ser modificada. Este polvo o bien se mezcla con esta matriz termoplástica en el estado fundido, o se mezcla en seco con el polvo de la matriz termoplástica. Opcionalmente, otros aditivos se pueden introducir al mismo tiempo que el polvo de agente híbrido modificador.

25 La técnica anterior y el problema técnico

El reforzamiento de la resistencia al impacto de un poli(cloruro de vinilo) (PVC) rígido se consigue principalmente introduciendo unos aditivos poliméricos modificadores de la resistencia al impacto, tales como copolímeros de metacrilato, butadieno y estireno (MBS), copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS) o polímeros acrílicos del tipo de núcleo y envoltura (AIM), así como también un CPE (polietileno clorado). Esos agentes modificadores se sintetizan generalmente en una fase acuosa mediante procesos de polimerización en emulsión o suspensión, o de cloración de un HDPE [polietileno de alta densidad] en el estado de suspensión espesa para la preparación del CPE. Cualquiera que sea el agente modificador del impacto, antes de recuperarlo en forma de un polvo (p.ej. mediante desecación por atomización o coagulación), el agente modificador polimérico es dispersado en una fase de agua (látex, suspensión o suspensión espesa).

Algunos materiales de carga inorgánicos, tales como sílice o carbonato de calcio, con unos tamaños de partículas primarias situados dentro de las regiones de los micrómetros o nanómetros, se añaden con frecuencia a los antes mencionados agentes modificadores de la resistencia al impacto, principalmente con el fin de mejorar sus propiedades como polvos (capacidad de fluir, resistencia al aterronamiento/apelmazamiento...), permitiendo el suministro a granel. En ese caso, el material de carga inorgánico es añadido en forma de un polvo al polvo del agente modificador de la resistencia al impacto, durante o después del proceso de recuperación del agente modificador de la resistencia al impacto.

El documento de patente de los EE.UU. 4.278.576 se refiere al aislamiento y al mejoramiento de polvos de polímeros de agentes modificadores de la resistencia al impacto y a mezclas de polímeros de matriz termoplásticos con dichos polvos de polímeros de agentes modificadores de la resistencia al impacto. El método de aislamiento puede ser una desecación por atomización, una coagulación, una trituración u otro proceso. Como se describe en esta técnica anterior, aproximadamente de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 0,5 a 25% en peso, basado en el polímero modificador de la resistencia al impacto y en un carbonato de calcio revestido con un estearato, de un carbonato de calcio revestido con un estearato que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 0,04 a 1 micrómetros, se introduce después de la formación del polímero modificador de la resistencia al impacto, pero antes o durante el aislamiento en forma de polvos. Esto quiere decir que el carbonato de calcio revestido con un estearato se añade o bien durante el proceso de polimerización para formar el polímero, o después de que se haya formado el polímero pero antes de que éste se haya aislado en forma de un polvo. Cuando el método de aislamiento es una trituración, el carbonato de calcio revestido con un estearato puede ser añadido en un nivel por encima de un 50% y después de esto se puede retirar parcialmente por tamizado para reducir su nivel en el producto final a un 50% o menos. El carbonato de calcio revestido con un estearato, sumamente preferible, es uno que se vende actualmente por Imperial Chemical Industries bajo la marca registrada Winnofil S, que tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 0,075 micrómetros y no está aglomerado. Los polímeros "de matriz" pueden ser un polímero de poli(cloruro de vinilo), nylon, poli(metacrilato de metilo), poliestireno, poliésteres termoplásticos tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), un poli(tereftalato de ciclohexanodimetanol), y poliolefinas tales como un polietileno, un polipropileno, y cualquier otro polímero de matriz que pueda ser mejorado por un agente modificador de la resistencia al impacto. Los polímeros modificadores de la resistencia al impacto, que se aíslan de acuerdo con el procedimiento del documento US 4.278.576, y que son parte constituyente de la composición, son unos polímeros de injerto de metacrilato, butadieno y estireno (MBS), por ejemplo los que se describen en la patente de los EE.UU. n° 3.985.704; polímeros acrílicos del tipo de núcleo y envoltura (AIM), por ejemplo los que se describen en la patente de los EE.UU. n° 3.985.703, o polímeros análogos a éstos, en los que el contenido del caucho puede constituir de 60 a 100% del material polimérico total.

ES 2 343 550 T3

Los Ejemplos I-III del documento US 4.278.576 describen que, usando unas técnicas clásicas de polimerización en emulsión, se preparó un polímero acrílico del tipo de núcleo y envoltura usando 79,2 partes de acrilato de butilo, 0,4 partes de diacrilato de butileno glicol, y 0,4 partes de maleato de dialilo como el núcleo cauchoso, seguido por 20 partes de metacrilato de metilo como la segunda etapa. La emulsión fue secada por atomización en presencia de aire como el medio de desecación. Con el fin de mejorar las propiedades de desecación por atomización y de fluidez del polvo, se alimentaron unos aditivos en forma de partículas (tales como un carbonato de calcio revestido con un estearato) dentro de la corriente de aire de entrada.

Desafortunadamente, dicha ruta de introducción de materiales inorgánicos no protege con respecto de ciertas desventajas, tales como heterogeneidades de la dispersión y de la concentración, así como cuestiones de segregación. Esto es particularmente cierto cuando se habla de una cantidad aproximada de material inorgánico situada por encima de 2 o 3% con respecto al contenido de agente orgánico modificador de la resistencia al impacto.

El objeto del presente invento es el de mejorar las homogeneidades de la dispersión y de la concentración, y de impedir la segregación (especialmente durante el transporte o la transferencia a un silo).

La manera de conseguir estas mejoras consiste en mezclar un agente modificador polimérico y un material de carga inorgánico en unas fases dispersadas en agua, lo cual significa que la dispersión (látex, suspensión o suspensión espesa) del agente modificador se mezcla conjuntamente con una suspensión espesa del material de carga inorgánico. En ese caso, la parte inorgánica puede ser carbonato de calcio, pero también una zeolita, hidrotalcita, arcilla, montmorillonita, perlita y cualquier otro tipo de material inorgánico que se pueda obtener en forma de una suspensión espesa. Una vez que la mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos es suficientemente homogénea, se pueden realizar unos procesos clásicos de recuperación de los antes mencionados agentes modificadores de la resistencia al impacto (mediante desecación por atomización, coagulación, coagulación por congelación u otros métodos conocidos de recuperación). Otra ruta podría consistir en secar simultáneamente (mediante desecación por atomización, coagulación u otros métodos conocidos posibles de recuperación) la dispersión en agua del material orgánico y la suspensión espesa del material inorgánico, significando que los 2 diferentes productos basados en agua (es decir el orgánico y el inorgánico) se introducen en la cámara de desecación (o en el equipo de coagulación) simultáneamente mediante 2 boquillas (o entradas) separadas. Cualquiera que sea el proceso, el producto final ha de ser considerado como un agente híbrido modificador de la resistencia al impacto, que es o bien un agente modificador del tipo de material compuesto, en el que la parte inorgánica original consiste en partículas primarias con unos tamaños situados en la escala de los micrómetros, o un agente modificador del tipo de nanomaterial compuesto, en el que la parte inorgánica consiste en partículas primarias con unos tamaños situados en la escala de los nanómetros. De hecho, el resultante material en polvo se compone de unos granos primarios que contienen unas fases tanto orgánicas como inorgánicas, mezcladas íntimamente entre sí.

Breve descripción del invento

El presente invento se refiere a agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto, preparados por:

- > o bien una desecación por atomización, coagulación, coagulación por congelación o por otros métodos conocidos de recuperación de una mezcla de un látex o una suspensión espesa de agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y de una suspensión espesa de un material de carga inorgánico,
- > o bien operaciones simultáneas de desecación (por atomización, coagulación u otros posibles métodos conocidos de recuperación) de (i) un látex o una suspensión espesa de agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y de (ii) una suspensión espesa de un material de carga inorgánico,

además de la coagulación o coagulación por congelación, si la hay, una operación de filtración y desecación para recuperar estos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto en forma de un polvo.

Los polímeros anfitriones, que se han de modificar en cuanto a la resistencia al impacto pueden ser cualquier polímero termoplástico. Ventajosamente, se puede tratar de polímeros de poli(cloruro de vinilo), poliamida, poli(metacrilato de metilo), poliestireno, policarbonato, poliésteres termoplásticos tales como un poli(tereftalato de etilo), un poli(tereftalato de butileno), un poli(tereftalato de ciclohexanodimetanol), y poliolefinas tales como un polietileno, un polipropileno, y cualquier polímero que pueda ser mejorado por un agente modificador de la resistencia al impacto. El polímero anfitrión es ventajosamente un poli(cloruro de vinilo) o policarbonato.

El presente invento se refiere también al uso de dichos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto en polímeros termoplásticos.

El presente invento se refiere también a un polímero termoplástico que contiene dichos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto. Este polímero termoplástico que contiene dichos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto, se puede usar para el revestimiento y para la fabricación de perfiles, tubos o forros.

El presente invento se refiere también a un artículo que tiene la composición termoplástica que antes se ha descrito. Este artículo puede ser un perfil, un tubo o un forro.

ES 2 343 550 T3

El presente invento se refiere también a unos agentes híbridos modificadores que tienen mejoradas propiedades como polvos (capacidad de fluir, resistencia al aterramiento y al apelmazamiento). El producto final ha de ser considerado como un agente híbrido modificador de la resistencia al impacto. que es o bien un agente modificador del tipo de material compuesto en el que la parte inorgánica original se compone de partículas primarias con unos tamaños situados en la escala de los micrómetros, o un agente modificador del tipo de nanomaterial compuesto en el que la parte inorgánica se compone de partículas primarias con unos tamaños situados en la escala de los nanómetros. De hecho, el resultante material en polvo se compone de granos primarios que contienen unas fases tanto orgánicas como inorgánicas, mezcladas íntimamente entre sí.

El presente invento tiene muchas ventajas:

El agente híbrido modificador tiene un rendimiento mejorado de resistencia al impacto en comparación con (i) el producto que resulta de la mezcla directa de los dos polvos originales (agente modificador orgánico y material de carga inorgánico), (ii) el agente modificador orgánico a solas y (iii) el material de carga inorgánico a solas. Por lo tanto, hay un manifiesto efecto sinérgico entre las partes orgánicas e inorgánicas cuando el agente híbrido modificador se prepara tal como se describe en el presente invento.

Después de la introducción de dicho agente híbrido modificador de la resistencia al impacto en una matriz termoplástica, seguida por el uso de convencionales técnicas de tratamiento (p.ej.: de extrusión o moldeo por inyección) ambas fases del agente híbrido modificador de la resistencia al impacto (la orgánica y la inorgánica) se dispersan individualmente, hasta llegar a su original tamaño de partículas primarias, dentro de la matriz termoplástica anfitriona. Sin embargo, gracias a la alta compatibilidad del agente orgánico modificador de la resistencia al impacto con la matriz termoplástica anfitriona, el material de carga inorgánico es capaz de dispersarse mejor en esta matriz que como lo hace usualmente cuando se introduce directamente en forma de un polvo.

Este nuevo procedimiento para preparar un agente híbrido modificador de la resistencia al impacto puede ser considerado también como una nueva manera de introducir un material de carga inorgánico dentro de una matriz plástica a través de su combinación íntima con un agente orgánico modificador de la resistencia al impacto, que permite dispersar unos clásicos materiales de carga inorgánicos que generalmente tienen unos específicos tratamientos superficiales para proporcionar la compatibilidad con la matriz plástica anfitriona pero también unos materiales de carga inorgánicos sin ningún tratamiento superficial. Con otras palabras, el agente modificador de la resistencia al impacto puede actuar como un agente compatibilizador para el material de carga inorgánico con respecto a la matriz polimérica anfitriona.

Descripción detallada del invento

En lo que se refiere a los agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto, a modo de ejemplo se pueden mencionar los constituidos a base de ABS, MBS, AIM y CPE. Ventajosamente, el agente modificador de la resistencia al impacto está en la forma de finas partículas primarias, que tienen un núcleo elastómero y por lo menos una envoltura termoplástica, siendo el tamaño de las partículas primarias en general menor que 1 micrómetro y estando situado ventajosamente entre 50 y 500 nanómetros. El agente modificador de la resistencia al impacto se prepara ventajosamente mediante una polimerización en emulsión. El contenido del agente modificador de la resistencia al impacto en la matriz termoplástica está situado entre 0 y 25%, preferiblemente entre 0 y 10%, en peso.

El núcleo de agente modificador de la resistencia al impacto puede consistir por ejemplo en:

- un homopolímero de isopreno o butadieno; o
- unos copolímeros de isopreno con a lo sumo 30% en moles de un monómero vinílico;
- unos copolímeros de butadieno con a lo sumo 30% en moles de un monómero vinílico.

El monómero vinílico puede ser estireno, un alquil estireno, acrilonitrilo o un (met)acrilato de alquilo.

El núcleo puede consistir también en:

- un homopolímero de (met)acrilato de alquilo; o
- unos copolímeros de un (met)acrilato de alquilo con a lo sumo % en moles de un monómero escogido entre otro (met)acrilato de alquilo y un monómero vinílico.

El (met)acrilato de alquilo es ventajosamente el acrilato de butilo. El monómero vinílico puede ser estireno, un alquil estireno, acrilonitrilo, butadieno o isopreno.

ES 2 343 550 T3

Ventajosamente, el núcleo puede estar reticulado por completo o parcialmente. Es suficiente añadir unos monómeros por lo menos difuncionales o trifuncionales durante la preparación del núcleo. Estos monómeros podrían ser metacrilato de alilo, maleato de dialilo, o se pueden escoger entre poli(ésteres de ácidos (met)acrílicos) de polioles, tales como diacrilato de butanodiol, un di((met)acrilato) de butileno o trimetacrilato de trimetilolpropano. Otros monómeros difuncionales pueden ser por ejemplo divinilbenceno, trivinilbenceno, acrilato de vinilo y metacrilato de vinilo. El núcleo puede también ser reticulado introduciendo en él, por injerto o como un comonomero, durante la polimerización, unos monómeros funcionales insaturados tales como anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados. Como ejemplos, se pueden mencionar el anhídrido de ácido maleico, un ácido (met)acrílico y el metacrilato de glicidilo. La(s) envoltura(s) es (son) unos homopolímeros o copolímeros de estireno, un alquil estireno, acrilonitrilo o metacrilato de metilo, que contienen por lo menos 70% en moles de uno de esos monómeros antes mencionados y por lo menos un comonomero escogido entre los otros monómeros antes mencionados, otro (met)acrilato de alquilo, acetato de vinilo y acrilonitrilo. La envoltura puede ser funcionalizada introduciendo en ella, por injerto o como un comonomero durante la polimerización, unos monómeros funcionales insaturados, tales como anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados, u otro monómero funcional. Como ejemplos, se pueden mencionar el anhídrido de ácido maleico, un ácido (met)acrílico y el metacrilato de glicidilo o el (met)acrilato de hidroxietilo.

Como ejemplos de agentes modificadores de la resistencia al impacto, se pueden mencionar unos copolímeros del tipo de núcleo y envoltura que tienen una envoltura de un homopolímero o copolímero de poliestireno, y unos copolímeros del tipo de núcleo y envoltura que tienen una envoltura de un homopolímero o copolímero de PMMA. Se presentan también unos copolímeros del tipo de núcleo y envoltura que tienen dos envolturas, una hecha de un poliestireno y la otra, situada en el exterior, hecha de un PMMA. Ejemplos de agentes modificadores de la resistencia al impacto y del método para su preparación se describen en los siguientes documentos de patentes: US 4.180.494, US 3.808.180, US 4.096.202, US 4.260.693, US 3.287.443, US 3.657.391, US 4.299.928, US 3.985.704 y US 5.773.520.

Ventajosamente, el núcleo representa de un 65 a un 99,5% y la envoltura representa de un 35 a un 0,5% en peso del agente modificador de la resistencia al impacto, y preferiblemente el núcleo representa de un 85 a un 98% y la envoltura representa de un 15 a un 2% en peso del agente modificador de la resistencia al impacto.

El agente modificador de la resistencia al impacto puede ser del tipo blando/duro. Como un ejemplo de un agente modificador de la resistencia al impacto de tipo blando/duro, se puede mencionar el que se compone:

(i) de 75 a 80 partes de un núcleo que comprende por lo menos 93% en moles de butadieno, 5% en moles de estireno y de 0,5 a 1% en moles de divinilbenceno, y

(ii) de 25 a 20 partes de dos envolturas que tienen esencialmente el mismo peso, estando hecha la interior de un poliestireno, y la otra exterior de un homopolímero o copolímero de PMMA.

Como otro ejemplo de un agente modificador de la resistencia al impacto de tipo blando/duro se puede mencionar el que tiene un núcleo de copolímero reticulado de poli(acrilato de butilo) o de acrilonitrilo y butadieno o de poli(acrilato de 2-etil-hexilo) o de poli(acrilato de 2-etil-hexilo) y butadieno (de 85 a 98 partes) y una envoltura de un homopolímero o copolímero de PMMA (de 15 a 2 partes).

El agente modificador de la resistencia al impacto puede también ser del tipo duro/blando/duro, es decir que contiene, en este orden, un núcleo duro, una envoltura blanda y una envoltura dura. Las partes duras pueden consistir en los polímeros de la envoltura de los anteriores copolímeros blandos/duros, y la parte blanda puede consistir en los polímeros del núcleo de los anteriores copolímeros blandos/duros.

Se puede mencionar, por ejemplo, un agente modificador de la resistencia al impacto del tipo duro/blando/duro que se compone

(i) de un núcleo hecho de un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo;

(ii) de una capa hecha de un copolímero de acrilato de butilo y estireno;

(iii) de una envoltura hecha de un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

El agente modificador de la resistencia al impacto puede ser también del tipo duro (núcleo)/blando/semi-duro. En este caso, la envoltura exterior "semi-duro" se compone de dos envolturas, siendo una la envoltura intermedia y siendo la otra la envoltura exterior. La envoltura intermedia es de un copolímero de metacrilato de metilo, estireno y por lo menos un monómero escogido entre acrilatos de alquilo, butadieno e isopreno.

La envoltura exterior es de un homopolímero o copolímero de PMMA.

ES 2 343 550 T3

Un ejemplo de un agente modificador de la resistencia al impacto del tipo duro/blando/semi-duro es el que se compone, en este orden:

- (i) de un núcleo hecho de un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo;
- (ii) de una envoltura hecha de un copolímero de acrilato de butilo y estireno;
- (iii) de una envoltura hecha de un copolímero de metacrilato de metilo, acrilato de butilo y estireno; y
- (iv) de una envoltura hecha de un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

En lo que se refiere al material de carga inorgánico éste tiene, de acuerdo con el invento, una dureza en la escala de Mohs de menos que 6 y por ejemplo de menos que o igual a 4. Un material de carga inorgánico que tiene una dureza en la escala de Mohs de más que 6 conduce a la abrasión de las herramientas y máquinas que se usan para el tratamiento de la composición que contiene el agente modificador de la resistencia al impacto.

Las partículas del material de carga inorgánico de acuerdo con el invento tienen un diámetro, determinado por cualesquiera métodos conocidos por una persona experta en la especialidad, de menos que 1 μm .

Ejemplos de materiales de carga inorgánicos de acuerdo con el invento, pueden incluir un carbonato de calcio natural triturado (GCC, acrónimo de grinded calcium carbonate), un carbonato de calcio precipitado (PCC, acrónimo de precipitated calcium carbonate), un PCC con un tamaño a la nanoescala (NPCC), una arcilla, una montmorillonita (nano-arcilla), una zeolita, una perlita o cualquier otro tipo de material inorgánico que se pueda obtener en forma de una suspensión espesa.

En lo que se refiere a las proporciones de los agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y del material de carga inorgánico: ventajosamente, el material de carga inorgánico constituye de 0,1-95% (en peso) pero de manera preferida 1-50%, y más especialmente 3-20% de la cantidad total de los agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y del material de carga inorgánico.

En lo que se refiere a la suspensión espesa del material de carga inorgánico, ésta es una dispersión en agua de un material de carga inorgánico con un contenido de materiales sólidos que está situado ventajosamente entre 5 y 80%, pero preferiblemente entre 25 y 60%. Esta dispersión en agua puede contener cualquier específico agente tensioactivo, agente dispersante, aditivo o tratamiento superficial de materiales de carga, que pueda mejorar ventajosamente la calidad de la suspensión espesa (estabilidad, viscosidad o compatibilidad con la matriz anfitriona).

El polímero termoplástico, que contiene dichos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto, puede contener también otros aditivos tales como materiales de carga inorgánicos adicionales, pigmentos orgánicos o inorgánicos, negros de carbono, nanotubos de carbono, perlas de vidrio, fibras de vidrio, agentes retardadores de la llama y agentes reforzadores.

Este polímero termoplástico, que contiene dichos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto, se puede usar para el revestimiento y para la producción de perfiles, tubos o forros.

El presente invento se refiere también a un artículo que tiene la composición termoplástica que antes se describe. Este artículo puede ser un perfil, un tubo o un forro.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un agente híbrido modificador de la resistencia al impacto mediante desecación por atomización

El látex del agente modificador de la resistencia al impacto se prepara de acuerdo con la técnica descrita en la patente de los EE.UU. n° 4.278.576, que emplea una técnica clásica de polimerización en emulsión. Concretamente, el polímero acrílico del tipo de núcleo y envoltura se prepara empleando 84,2 partes de acrilato de butilo, 0,4 partes de diacrilato de butileno glicol y 0,4 partes de maleato de dialilo como un núcleo elastomérico, seguido por una polimerización de 15 partes de metacrilato de metilo. El contenido de materiales sólidos es de 40%.

La suspensión espesa de CaCO_3 se prepara de acuerdo con la técnica descrita en el documento de patente japonesa J.P. n° 59057913. Concretamente, la suspensión espesa se obtiene mezclando 270 partes de agua, 0,72 partes de un poli(acrilato de sodio) y 729,3 partes de un CaCO_3 que tiene un diámetro de 0,2-0,6 μm (micrómetros) y 0,6% de humedad, y agitando durante 20 min a una velocidad de cizalladura de 5 multiplicado por 102/s.

El látex y la suspensión espesa se mezclan con la siguiente relación, 9,11 kg (9.110 partes) de un látex y 8,9 kg (8,9 partes) de una suspensión espesa, y se secan por atomización en las condiciones usadas clásicamente para el látex a solas. El polvo obtenido se presenta como un tamaño de partículas de $\sim 150 \mu\text{m}$.

ES 2 343 550 T3

El agente híbrido modificador de la resistencia al impacto es caracterizado por un ensayo de microscopía, homogeneidad y segregación.

5 *Microscopía:* la muestra es observada mediante un microscopio electrónico de barrido con una modalidad de retro difusión, con el fin de discriminar entre partículas de CaCO_3 y partículas acrílicas. El CaCO_3 aparece como una fase de color blanco y la parte acrílica aparece como una fase de color gris. Las partículas de CaCO_3 son vistas en el interior del grano híbrido como unas manchas blancas pequeñas (véanse las figuras 1 y 2). El CaCO_3 , en blanco en la imagen debido a una retro difusión, está situado dentro de la partícula híbrida de AIM.

10 *Homogeneidad:* la valoración de la dosis del CaCO_3 por fluoX se hace en 5 pequeñas muestras del polvo de agente híbrido modificador de la resistencia al impacto.

Referencia	CaCO_3 %	
Referencia	1ª prueba	2ª prueba
Híbrido de AIM y suspensión espesa muestra 1	12,6	12,6
Híbrido de AIM y suspensión espesa muestra 2	13,3	12,8
Híbrido de AIM y suspensión espesa muestra 3	12,5	12,7
Híbrido de AIM y suspensión espesa muestra 4	12,6	12,2
Híbrido de AIM y suspensión espesa muestra 5	12,5	12,7
Media y dispersión estadística	$12,6 \pm 0,65$	

Podemos observar una dispersión estadística muy baja en el nivel del CaCO_3 de la muestra.

40 *Ensayo de segregación:* El ensayo se compone de una fluidificación de la muestra y una comprobación de si el nivel de CaCO_3 es el mismo en el polvo recuperado en la parte superior y en el polvo recuperado en el fondo del aparato fluidificador.

Referencia	CaCO_3 %		
Referencia	1ª prueba	2ª prueba	Media
Híbrido de AIM y suspensión espesa, parte de polvo fino después de la fluidificación	12,6	12,0	$12,3 \pm 0,3$
Híbrido de AIM y suspensión espesa, parte de polvo grande después de la fluidificación	12,0	11,6	$11,8 \pm 0,2$

El nivel de CaCO_3 de las partículas de polvo finas y grandes es muy similar, no se observa ninguna segregación.

Ejemplo 2

El látex del agente modificador de la resistencia al impacto y la suspensión espesa de CaCO_3 son iguales que en el Ejemplo 1. Sin embargo, la desecación por atomización de cada una de las suspensiones se realiza por separado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

Los polvos obtenidos son mezclados con una relación de polímero acrílico / CaCO_3 de 85/15.

ES 2 343 550 T3

La mezcla es caracterizada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

5 *Microscopía:* la muestra es observada mediante un microscopio electrónico de barrido con la modalidad de retro difusión con el fin de discriminar entre las partículas de CaCO_3 y las acrílicas. El CaCO_3 aparece como una fase de color blanco y la parte acrílica aparece como una fase de color gris. Las partículas de CaCO_3 están situadas alrededor de los granos acrílicos (véanse las figuras 3 y 4)

10 *Homogeneidad:* La valoración de la dosis del CaCO_3 por fluoX se realiza en 5 pequeñas muestras del polvo de agente híbrido modificador de la resistencia al impacto.

Referencia	CaCO_3 %	
	1ª prueba	2ª prueba
AIM + 15 % de CaCO_3 (mezcla de polvos) muestra 1	11,0	16,1
AIM + 15 % de CaCO_3 (mezcla de polvos) muestra 2	14,0	15,3
AIM + 15 % de CaCO_3 (mezcla de polvos) muestra 3	13,9	14,7
AIM + 15 % de CaCO_3 (mezcla de polvos) muestra 4	14,0	14,1
AIM + 15 % de CaCO_3 (mezcla de polvos) muestra 5	11,5	12,9
Media y dispersión estadística	13,7 ± 2,7	

35 La mezcla de polvos (de AIM + CaCO_3) no es homogénea. Se observa una dispersión estadística en el nivel de CaCO_3 (4 veces más alta, desviación en 2,7 frente a 0,65 para el híbrido de AIM y suspensión espesa).

40 *Ensayo de segregación:* El ensayo consiste en una fluidificación de la muestra y una comprobación de si el nivel de CaCO_3 es el mismo en el polvo recuperado en la parte superior y en el polvo recuperado en la parte inferior del fluidificador.

Referencia	CaCO_3 %		
	1ª prueba	2ª prueba	Media
D340 + 15 % de CaCO_3 (mezcla de polvos) parte de polvo fino después de la fluidificación	17,8	18,6	18,2 ± 0,4
D340 + 15 % de CaCO_3 (mezcla de polvos) parte de polvo grande después de la fluidificación	12,8	12,3	12,6 ± 0,3

60 Durante el ensayo de segregación, el nivel de CaCO_3 en el polvo resultó más bajo que en la mezcla inicial para las partículas grandes (12,6% frente a 14%) y más alta en la parte de las partículas finas (18,2% frente a 14%). Incluso este ensayo de segregación no severo muestra una segregación significativa.

65

ES 2 343 550 T3

REIVINDICACIONES

1. Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto, preparados por:

- 5 > o bien una desecación por atomización, coagulación, coagulación por congelación o por otros métodos conocidos de recuperación de una mezcla de un látex o una suspensión espesa de agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y de una suspensión espesa de un material de carga inorgánico,
- 10 > o bien una desecación simultánea (mediante desecación por atomización, coagulación u otros posibles métodos conocidos de recuperación) de (i) un látex o una suspensión espesa de agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y de (ii) una suspensión espesa de un material de carga inorgánico,

15 además de la coagulación o de la coagulación por congelación, si la hay, se presenta una operación de filtración y desecación para recuperar estos agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto en forma de un polvo.

2. Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con la reivindicación 1, en los que el material de carga inorgánico tiene una dureza en la escala de Mohs de menos que 6, y preferiblemente de menos que o igual a 4.

20 3. Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en los que el material de carga inorgánico es un carbonato de calcio natural triturado (GCC), un carbonato de calcio precipitado (PCC), un PCC con un tamaño a la nanoescala (NPCC), una arcilla, una montmorillonita (una nano-arcilla), una zeolita, una perlita o cualquier otro tipo de material inorgánico que se pueda obtener en forma de una suspensión espesa.

25 4. Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que las proporciones del material de carga inorgánico son de 0,1-95% (en peso) de la cantidad total de los agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y del material de carga inorgánico.

30 5. Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que la proporción del material de carga inorgánico es de 1-50% de la cantidad total de los agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y del material de carga inorgánico.

35 6. Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que la proporción del material de carga inorgánico es de 3-20% de la cantidad de los agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto y del material de carga inorgánico.

40 7. Agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que los agentes clásicos modificadores de la resistencia al impacto se escogen entre copolímeros de metacrilato, butadieno y estireno (MBS), copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), polímeros acrílicos del tipo de núcleo y envoltura (AIM) y CPE (polietilenos clorados).

45 8. Uso de los agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en polímeros termoplásticos.

50 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en que los polímeros termoplásticos se escogen entre el conjunto que consiste en polímeros de poli(cloruro de vinilo), poliamida, poli(metacrilato de metilo), poliestireno, policarbonato, poliésteres termoplásticos tales como un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), un poli(tereftalato de ciclohexanodimetanol), y poliolefinas tales como un polietileno y un polipropileno.

10. Uso de de acuerdo con la reivindicación 8, en que el polímero termoplástico es o bien un poli(cloruro de vinilo) o un policarbonato.

55 11. Polímero termoplástico que contiene agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

60 12. Polímero termoplástico de acuerdo con la reivindicación 11, que contiene unos aditivos escogidos entre el conjunto que se compone de materiales de carga inorgánicos adicionales, pigmentos orgánicos o inorgánicos, negros de carbono, nanotubos de carbono, perlas de vidrio, fibras de vidrio, agentes retardadores de la llama y/o agentes reforzadores.

65 13. Un artículo que comprende el polímero termoplástico que contiene agentes híbridos modificadores de la resistencia al impacto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que dicho artículo es un tubo o un perfil o un forro.

Figura 1 :

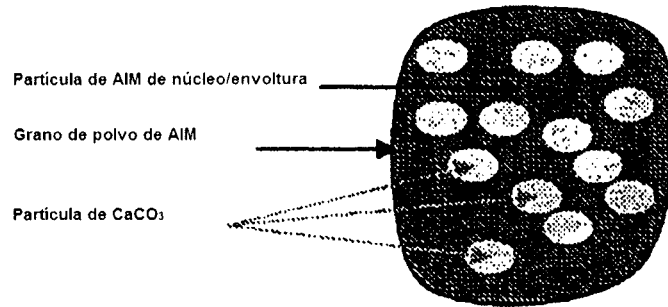


Figura 2 :

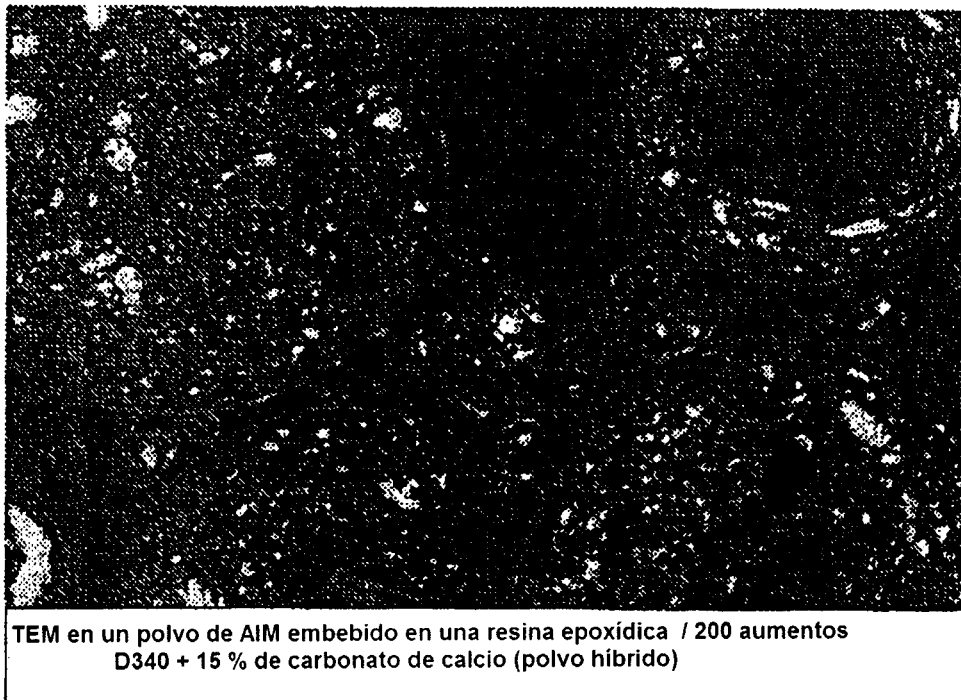


Figura 3 :

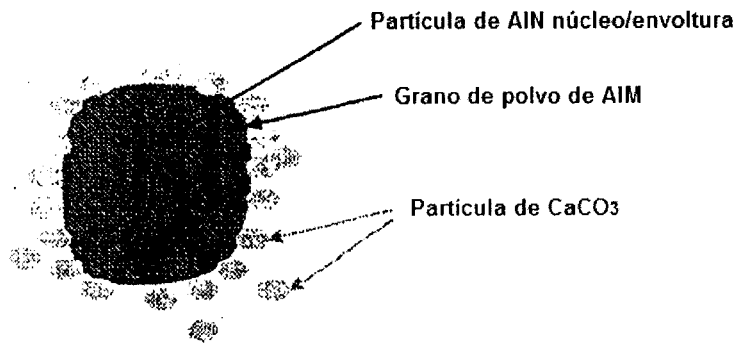


Figura 4 :

