



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 154**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08843283 .6**

96 Fecha de presentación : **20.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2203526**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54 Título: **Aditivos para polímeros y procesos para producirlos.**

30 Prioridad: **22.10.2007 DE 10 2007 050 728**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.10.2011

73 Titular/es: **SACHTLEBEN CHEMIE GmbH**
Dr. Rudolf-Sachtleben-Strasse 4
47198 Duisburg, DE

72 Inventor/es: **Ebbinghaus, Peter;**
Becker, Bernhard;
Kohnert, Jens;
Hocken, Jörg;
Schellen, Ralf;
Klein, Bernd-Michael;
Müller, Friedrich;
Grothe, Sonja y
Rohe, Bernd

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 367 154 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

Aditivos para polímeros y procesos para producirlos

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir un aditivo para polímeros, al propio aditivo y a su uso para mejorar las características superficiales de polímeros, sobre todo en forma de filmes, fibras y pinturas.

10 Los filmes poliméricos tienden a adherirse entre sí y a menudo es difícil separarlos cuando hay que proceder a su reelaboración. Los mecanismos responsables de este "bloqueo" no están del todo comprendidos, aunque en la literatura se mencionan, entre otros, los siguientes aspectos de las fuerzas adherentes

- parámetros de proceso, p.ej. temperatura, presión
- migración de componentes del polímero de bajo peso molecular
- fuerzas electrostáticas y otras fuerzas atrayentes
- estructura superficial

15 La minimización de la fuerza necesaria para separar capas de film depende de los aspectos antes citados y el efecto en la disminución de las fuerzas adherentes se define como "antibloqueo".

20 En la fabricación de filmes poliméricos suelen usarse con esta finalidad, según el estado técnico, aditivos orgánicos o inorgánicos, tales como compuestos de ácidos grasos o materiales en forma de partículas inorgánicas, sobre todo a base de silicatos, que producen una rugosidad superficial y por tanto actúan como "distanciadores" entre las capas del film, minimizando las fuerzas de adhesión. Como ejemplo se remite a G. Wypych "Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives" [*Manual de aditivos antiadherentes, desmoldeantes y deslizantes*] (editorial Hanser - 2005) o a H. Zweifel "Plastics Additives Handbook" [*Manual de aditivos para plásticos*] (editorial Hanser - 2000); así como a la patente WO 96/001289.

30 Por otra parte estos aditivos orgánicos o inorgánicos, aparte del deseado efecto reductor del COF (coeficiente de fricción), también influyen negativamente en propiedades ópticas del polímero, como p.ej. el brillo, la transparencia (enturbiamiento), la permeabilidad a la luz (transmitancia), y en su procesabilidad, de manera que a menudo debe encontrarse un compromiso entre los requisitos técnicos de elaboración del film y su calidad óptica.

35 Sin embargo en el estado técnico no se conoce ningún aditivo que satisfaga de varias maneras estos aspectos y por tanto la presente invención tenía por objeto proporcionar un aditivo que se pudiera incorporar bien al polímero, de modo que el polímero mezclado con el aditivo fuera fácilmente procesable y le confiriera buenas cualidades ópticas y a la vez excelentes propiedades "antibloqueo".

Los inventores han encontrado sorprendentemente que un aditivo de tal tipo puede obtenerse mediante un proceso de las características indicadas en la reivindicación principal.

40 Así pues, la presente invención se refiere a un proceso de producción de un aditivo para polímeros, caracterizado porque

- (a) a una suspensión acuosa de 0,5 hasta 50% en peso de BaSO_4 en agitación se le añade ácido fosfórico H_3PO_4 , o un compuesto de fosfato soluble en agua, en una cantidad de 0,1 hasta 10% en peso (calculada como P_2O_5 respecto a BaSO_4 seco);
- 45 (b) luego se agrega Na_2SiO_3 en una cantidad de 0,1 hasta 15% en peso (calculada como SiO_2 respecto a BaSO_4 seco) a la suspensión agitada de la etapa (a), manteniendo el pH de la suspensión por debajo de 7,5;
- (c) a continuación se agrega un compuesto de aluminio soluble en agua en una cantidad de 0,1 hasta 20% en peso (calculada como Al_2O_3 respecto a BaSO_4 seco) a la suspensión agitada de la etapa (b), de manera que el pH de la suspensión no baje de 4,5; y
- 50 (d) por último el sólido suspendido se separa de la fase acuosa de la suspensión de la etapa (c) y se seca; realizando las etapas del proceso correspondientes a la adición de los reactantes durante un tiempo de 30 hasta 90 minutos, respectivamente, en un intervalo de temperatura inferior a 65°C.

55 Las etapas de proceso (a), (b) y (c) se efectúan preferentemente en un intervalo de temperatura comprendido entre 55 y por debajo de 65°C. Se obtienen aditivos aún mejores cuando las etapas de proceso (a), (b) y (c) se llevan a cabo respectivamente en un tiempo de 50 hasta 70 minutos.

60 Además los inventores han comprobado que se pueden perfeccionar las propiedades del producto sometiéndolo a una etapa adicional de recubrimiento con una sustancia orgánica.

65 La sustancia orgánica de recubrimiento es preferentemente un agente humectante, dispersante o defloculante. Se entiende como tal una sustancia tensioactiva que facilita la dispersión de un producto en polvo en un medio líquido, al reducir la tensión interfacial entre dos componentes de carga opuesta por "inversión de la carga" de la superficie. De este modo, durante el proceso de dispersión se disgregan los aglomerados existentes, impidiendo una reaglomeración (coalescencia) o floculación (agrupación).

Como agentes humectantes, dispersantes o defloculantes (de aquí en adelante llamados simplemente dispersantes) pueden usarse tanto dispersantes ionógenos como no ionógenos. Preferiblemente pueden emplearse las siguientes sustancias: sales de metal alcalino de ácidos orgánicos (p.ej. sales de los ácidos poli(met)acrílicos, del ácido acético, del ácido cítrico), sobre todo sales de metal alcalino, alcalinotérreo y de cinc del ácido acético y/o del ácido cítrico, sales de metal alcalino o alcalinotérreo de copolímeros de acrilato o metacrilato (preferiblemente de peso molecular hasta 1600), polifosfatos (inorgánicos u orgánicos, p.ej. tripolifosfato potásico, poli(met)acrilato-fosfatos), poli(met)acrilatos en general, poliéteres, poliéteres modificados aniómicamente, alcohol graso-poli(glicol)éteres, polialcoholes, p.ej. trimetilolpropano, poliuretanos modificados o ésteres alifáticos aniómicamente activos o mezclas de ellos. Se prefieren las sales de metal alcalino de ácidos orgánicos, p.ej. sales del ácido poli(met)acrílico y/o polifosfatos, p.ej. tripolifosfato potásico.

La cantidad añadida de sustancia de recubrimiento depende del tamaño medio de partícula del sólido inorgánico. Cuanto más finas son las partículas inorgánicas sólidas, mayor es la cantidad añadida de dispersante. La cantidad añadida de dispersante es como máximo del 20% en peso, preferiblemente del 0,01 hasta el 20% en peso, sobre todo del 0,05 hasta el 10% en peso, respecto al producto final recubierto.

La etapa de proceso para el recubrimiento con la sustancia orgánica puede efectuarse preferiblemente en un tiempo de 5 hasta 60 minutos y a una temperatura de 40 hasta 80°C.

Para facilitar la incorporación al polímero y mejorar propiedades ópticas del mismo como turbidez reducida y brillo, el producto separado de la suspensión se puede someter a una etapa de molienda, preferiblemente en un molino de impacto o de chorro, para separar tamaños de partícula mayores de 15 µm y, sobre todo, conseguir un tamaño de partícula inferior a 10 µm. También se prefiere prolongar la etapa de molienda hasta que los tamaños de partícula del aditivo obtenido queden comprendidos en los intervalos de 4,5-7,5 µm, 2,5-3,5 µm, 1,2-1,6 µm y 0,2-0,9 µm. En función del polímero empleado, sobre todo para los usados en filmes estirados y fibras, los tamaños de partícula pueden escogerse de manera que confieran al polímero las deseadas propiedades ópticas y antiadherentes.

Por lo tanto es especialmente ventajoso que las partículas de aditivo tratadas según la presente invención permiten preparar concentrados y compuestos termoplásticos, en los cuales las partículas de aditivo están tan bien dispersadas que con ellos se pueden elaborar productos de gran calidad sin trabajo extra especial. El aditivo puede incorporarse al polímero no solo a través de un concentrado extruido, sino también mediante una suspensión.

Por consiguiente la presente invención también se refiere a un aditivo para polímeros que puede obtenerse según el proceso de la misma.

El aditivo preparado según la presente invención puede utilizarse particularmente bien para mejorar las propiedades antiadherentes en el caso de los filmes poliméricos. Para ello el polímero se escoge preferentemente del grupo de los termoplásticos, que incluye especialmente poliimididas, poliamidas, poliésteres, PVC o poliolefinas de monómeros olefínicos de 2 hasta 8 átomos de C. El aditivo es especialmente adecuado para filmes poliméricos de poliéster, con preferencia de PET. Con las mediciones correspondientes al uso del aditivo preparado según la presente invención se comprueba una clara mejora de los valores del COF de los filmes.

Aparte de la mejora de las propiedades antiadherentes los inventores han realizado estudios para perfeccionar las cualidades ópticas de los polímeros y han comprobado que los aditivos preparados según la presente invención confieren a los polímeros, especialmente en forma de film, una baja turbidez, una mayor transparencia y también un mejor brillo, lo cual permite producir filmes muy brillantes y poco velados.

El contenido de aditivo en el polímero es preferiblemente de 200 hasta 10.000 ppm, con especial preferencia de 200 hasta 5000 ppm, respecto al producto final.

Correspondientemente, el uso del aditivo de la presente invención para un polímero antes citado también permite elaborar las llamadas fibras de "hilo superbrillante", que producen un tejido de gran brillo. En este caso se prefiere un aditivo de la presente invención con un tamaño de partícula de 0,2-0,9 µm.

En comparación con los aditivos empleados actualmente, el uso de un aditivo de la presente invención para preparar tintas PCB demuestra que pueden obtenerse capas de laca con las mejores cualidades ópticas deseadas (elevado brillo, poca turbidez) y al mismo tiempo las propiedades exigidas en cuanto a, por ejemplo, control reológico, estabilidad química y soldabilidad.

La adición de partículas inertes a una laca PCB sirve fundamentalmente para regular las propiedades reológicas de la tinta de impresión, de manera que el espesor de capa, la cubrición de cantos y la soldabilidad, entre otras características, se puedan ajustar adecuadamente a las tolerancias establecidas para las cintas conductoras.

El contenido de aditivo en la laca PCB es preferiblemente del 5,0 al 70,0% en peso y con especial preferencia del 15,0 al 50,0% en peso.

El tamaño medio de partícula del aditivo de la presente invención para usarlo en “tintas PCB” es preferiblemente de 0,05 - 2,00 μm , con especial preferencia de 0,2 - 0,9 μm .

5 Los inventores han visto además que el aditivo de la presente invención también se puede utilizar para mejorar la procesabilidad de las fibras poliméricas. En el estado técnico es conocido que las fibras y filamentos brillantes y superbrillantes tienen la desventaja de que son difíciles de hilar (se rompen). Una posibilidad conocida para facilitar el hilado es el uso de pequeñas cantidades ($\leq 0,05\%$ en peso) de partículas de TiO_2 . Sin embargo el uso de TiO_2 perjudica al mismo tiempo las propiedades ópticas, como p.ej. el brillo, de las fibras y filamentos.

10 El empleo del aditivo de BaSO_4 según la presente invención mejora el hilado de las fibras poliméricas sin empeorar propiedades ópticas como el brillo. La mejora del hilado se observa directamente en la notable disminución de la rotura de fibras. Además el empleo del aditivo de la presente invención permite aumentar la velocidad de hilado.

15 Las cualidades ópticas de las fibras poliméricas suelen valorarse visualmente en los géneros de punto o tejidos elaborados con ellas o mediante procedimientos de medición corrientes (conocidos p.ej. para evaluar pinturas y barnices).

20 En general la fibra sintética está formada por materiales termoplásticos, como por ejemplo poliéster, poliamida, polietileno o polipropileno, preferiblemente poliamida o PET. Ahí el contenido del aditivo de la presente invención en el polímero es preferiblemente del 0,01 al 1,00% en peso, con especial preferencia del 0,05 al 0,3% en peso, respecto al producto final.

25 El tamaño medio de partícula del aditivo de la presente invención para utilizarlo en fibras poliméricas es preferiblemente de 0,05 - 2,00 μm , con especial preferencia de 0,2 - 0,9 μm .

30 Preferiblemente el aditivo de la presente invención ya se añade durante la producción del polímero, p.ej. durante la policondensación del PET, en forma de una dispersión en etilenglicol. Como alternativa, primero se puede elaborar por extrusión del termoplástico fundido un concentrado que contenga preferiblemente 5 – 80% en peso de sulfato bórico preparado según la presente invención. Este concentrado puede diluirse luego con el polímero crudo y, si es preciso, dispersarse otra vez.

35 Los filamentos se elaboran del modo siguiente, mediante el empleo del polímero aditivado o de un concentrado más la adición de PET puro. La fusión tiene lugar generalmente en una extrusora que alimenta una planta de hilado con varias posiciones. Después de salir de la hilera y enfriarlos, los hilos se someten a un acabado. A continuación se estira el filamento entre carretes con temperatura y relación de estiraje graduables. El devanado se realiza mediante una bobina de velocidad de giro graduable.

40 En cuanto al uso del aditivo de la presente invención en filmes, los inventores pudieron demostrar que produce al menos el mismo o incluso mejor “efecto antibloqueo” (COF) que la sílice y otros sulfatos de bario, junto con mejores propiedades ópticas del film (brillo, turbidez, transparencia) y mayor facilidad de procesamiento.

45 Las tablas 1, 2 y 3 muestran la comparación de los valores de COF, brillo y turbidez del aditivo basado en sílice y otros sulfatos de bario frente a los del aditivo de la presente invención.

50 En general el sulfato bórico se puede preparar por reacción de una sal de bario, como el sulfuro, cloruro o nitrato, con ácido sulfúrico o una sal del mismo, como el sulfato sódico, en una solución acuosa. Esta reacción da generalmente un sulfato bórico que suele tener un tamaño de partícula principal de 0,01 hasta 20 μm . El sulfato bórico así preparado se separa por filtración, se lava con agua, se seca y se desaglomera para diversos usos. En los ejemplos siguientes el sulfato bórico se usa en forma de una torta de filtración o de una suspensión, es decir antes de secarlo y desaglomerarlo.

La presente invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

55 Ejemplo 1

60 En un recipiente abierto de vidrio se introducen 10 g de sulfato bórico de 0,6 μm de tamaño de partícula en 1000 g de agua destilada y la suspensión resultante se calienta a una temperatura de 60°C. Se añaden gota a gota durante 90 minutos 0,75 g de una solución acuosa al 20% de ácido fosfórico (aprox. 110 mg de P_2O_5); de manera análoga se agregan 0,60 ml de una solución de Na_2SiO_3 (450 g/l - aprox. 135 mg de SiO_2) y se ajusta el pH por debajo de 7,5. La suspensión se agita 60 minutos más, antes de añadirle durante 90 minutos 3,00 ml de una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (150 g/l - aprox. 135 mg de Al_2O_3) a un pH mayor de 4,5. Mientras la suspensión madura durante un espacio de tiempo de 120 minutos se agrega un agente orgánico de recubrimiento, luego el sólido se separa por filtración y se lava hasta una conductividad $< 500 \mu\text{S}/\text{cm}$. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 15% en peso y se seca por pulverización. El sulfato bórico así obtenido según la presente invención (aprox. 10 g) tiene un tamaño de partícula de 0,7 μm y contiene 9,8 g de BaSO_4 , 70 mg de P_2O_5 , 100 mg

de SiO₂ y 130 mg de Al₂O₃.

Ejemplo 2

5 Como sustancias de partida se usaron:

- BaSO₄. Torta de filtración con 35% de sólidos y una distribución volumétrica d_{50,3} = 0,4 μm (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. 3 μS/cm
- Ácido sulfúrico al 5%
- 10 • Solución de Na₂SiO₃ con 384 g de SiO₂/l
- Solución de Al₂(SO₄)₃ con 75 g de Al₂O₃/l
- Solución de NaAlO₂ con 262 g de Al₂O₃/l

15 Se pesaron 3434 g de BaSO₄ en pasta (≅ 1202 g de BaSO₄) en un vaso de precipitados y el contenido en sólidos se ajustó al 15% añadiendo H₂O desmineralizada. La suspensión se calentó a 55°C y luego se ajustó a pH 7,5. Se le añadieron gota a gota 25 g de una solución acuosa de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 20% durante 60 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,3% de P₂O₅ respecto a BaSO₄. De modo análogo se añadieron 15,7 ml de solución de Na₂SiO₃, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,5% de SiO₂ respecto a BaSO₄. El pH se ajustó para que no superara el valor de 7,5. Se agitó 50 minutos más a 60°C. A continuación se agregaron 26,2 ml de solución de

20 NaAlO₂ durante 60 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,57% de Al₂O₃ respecto a BaSO₄. El pH se reguló de manera que no bajara de 4,5. Seguidamente la suspensión se agitó durante 70 minutos a una temperatura de 60°C (tiempo de maduración). Después la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad < 200 μS/cm. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 15% en peso y se seca por pulverización.

25

Ejemplo 3

Como sustancias de partida se usaron:

- BaSO₄. Torta de filtración con 35% de sólidos y una distribución volumétrica d_{50,3} = 0,4 μm (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. 3 μS/cm
- Ácido sulfúrico al 5%
- Solución de Na₂SiO₃ con 384 g de SiO₂/l
- Solución de Al₂(SO₄)₃ con 75 g de Al₂O₃/l
- 35 • Solución de NaAlO₂ con 262 g de Al₂O₃/l
- 1,1,1-Trimetilolpropano (TMP)

40 Se pesaron 3440 g de BaSO₄ en pasta (≅ 1204 g de BaSO₄) en un vaso de precipitados y el contenido en sólidos se ajustó al 25% añadiendo H₂O desmineralizada. La suspensión se calentó a 55°C y luego se ajustó a pH 7. Se le añadieron gota a gota 25 g de una solución acuosa de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 20% durante 60 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,3% de P₂O₅ respecto a BaSO₄.

45 De modo análogo se añadieron 15,7 ml de solución de Na₂SiO₃, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,5% de SiO₂ respecto a BaSO₄. El pH se ajustó para que no superara el valor de 7,5. Se agitó 60 minutos más a 60°C. A continuación se agregaron 26,2 ml de solución de NaAlO₂ durante 70 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,57% de Al₂O₃ respecto a BaSO₄. El pH se reguló de modo que no bajara de 4,5. Seguidamente la suspensión se agitó durante 70 minutos a una temperatura de 60°C (tiempo de maduración). Después la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad < 200 μS/cm. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 30% en peso, se mezcla con 0,3% en peso de TMP, se

50 seca por pulverización y se muele con chorro de aire.

Ejemplo 4

Como sustancias de partida se usaron:

- 55 • BaSO₄. Torta de filtración con 50% de sólidos y una distribución volumétrica d_{50,3} = 1,1 μm (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. 3 μS/cm
- Ácido sulfúrico al 5%
- Solución de Na₂SiO₃ con 384 g de SiO₂/l
- 60 • Solución de Al₂(SO₄)₃ con 75 g de Al₂O₃/l
- Solución de NaAlO₂ con 262 g de Al₂O₃/l

Se pesaron 2420 g de BaSO₄ en pasta (≅ 1210 g de BaSO₄) en un vaso de precipitados y el contenido en sólidos se ajustó al 25% añadiendo H₂O desmineralizada. La suspensión se calentó a 55°C y luego se ajustó a pH 7. Se le

añadieron gota a gota 25 g de una solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 20% durante 70 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,3% de P_2O_5 respecto a BaSO_4 . De modo análogo se añadieron 15,7 ml de solución de Na_2SiO_3 , lo cual corresponde a un porcentaje del 0,5% de SiO_2 respecto a BaSO_4 . El pH se ajustó para que no superara el valor de 7,5. Se agitó 40 minutos más a 60°C . A continuación se agregaron 26,2 ml de solución de NaAlO_2 durante 60 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,57% de Al_2O_3 respecto a BaSO_4 . El pH se reguló de manera que no bajara de 4,5. Seguidamente la suspensión se agitó durante 90 minutos a una temperatura de 60°C (tiempo de maduración). Después la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad $< 300 \mu\text{S}/\text{cm}$. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 20% en peso y se seca por pulverización.

Ejemplo comparativo 1

Como sustancias de partida se usaron:

- BaSO_4 . Torta de filtración con 35% de sólidos y una distribución volumétrica $d_{50,3} = 0,4 \mu\text{m}$ (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. $3 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Ácido sulfúrico al 5%
- Hidróxido sódico al 5%

Se pesaron 3428 g de BaSO_4 en pasta (~ 1200 g de BaSO_4) en un vaso de precipitados y se añadió la cantidad correspondiente de H_2O desmineralizada para ajustar el contenido de sólidos al 20%. El pH de la suspensión fue de 5,0. Se dispersó la preparación y la suspensión resultante se calentó a 80°C , agitando. Agregando lentamente hidróxido sódico al 5% durante 30 minutos se llevó la suspensión a pH 7,5. A continuación se calentó la suspensión una hora más a una temperatura de 70°C (tiempo de maduración). Después la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad $< 300 \mu\text{S}/\text{cm}$. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 15% en peso y se seca por pulverización.

Ejemplo comparativo 2

Como sustancias de partida se usaron:

- BaSO_4 . Torta de filtración con 50% de sólidos y una distribución volumétrica $d_{50,3} = 1,1 \mu\text{m}$ (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. $3 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Ácido sulfúrico al 5%
- Hidróxido sódico al 5%

Se pesaron 2400 g de BaSO_4 en pasta (~ 1200 g de BaSO_4) en un vaso de precipitados y se añadió la cantidad correspondiente de H_2O desmineralizada para ajustar el contenido de sólidos al 30%. El pH de la suspensión fue de 4,6. Se dispersó la preparación y la suspensión resultante se calentó a 80°C , agitando. Agregando lentamente hidróxido sódico al 5% durante 30 minutos se llevó la suspensión a pH 7,5. A continuación se calentó la suspensión una hora más a una temperatura de 70°C (tiempo de maduración). Después la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad $< 300 \mu\text{S}/\text{cm}$. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 20% en peso y se seca por pulverización.

Ejemplo comparativo 3

Como sustancias de partida se usaron:

- BaSO_4 . Torta de filtración con 50% de sólidos y una distribución volumétrica $d_{50,3} = 1,1 \mu\text{m}$ (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. $3 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Hidróxido sódico al 5%
- Ácido clorhídrico al 5%
- Solución de Na_2SiO_3 con 384 g de SiO_2/l
- Solución de NaAlO_2 con 262 g de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$
- Solución de BaS con 50 - 55 g de BaS/l

Se pesaron 1800 g de BaSO_4 en pasta en un vaso de precipitados y se suspendieron con H_2O desmineralizada hasta 3300 g. La suspensión se calentó a 70°C y luego se ajustó con hidróxido sódico a pH 7,5. A continuación se añadieron 350 ml de disolución de BaS ($\sim 50 - 55$ g de BaS/l) para llegar a un exceso de bario correspondiente a unos 5 g de Ba^{2+}/l . El pH se reajustó a 7 con ácido clorhídrico, luego se agregó solución de Na_2SiO_3 (0,2% de SiO_2 respecto a BaSO_4). El pH se ajustó a 4,0 con ácido clorhídrico y se dejó madurar 30 minutos. Se ajustó a pH 6,0 con hidróxido sódico y se agregó solución de NaAlO_2 (0,1 % de Al_2O_3 respecto a BaSO_4), manteniendo el pH. Después se ajustó a pH 7,0 y se dejó madurar 30 minutos. Luego la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad $< 300 \mu\text{S}/\text{cm}$. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 20% en peso y se seca por pulverización.

Ejemplo comparativo 4

Como sustancias de partida se usaron:

- 5 • BaSO₄. Torta de filtración con 35% de sólidos y una distribución volumétrica $d_{50,3} = 0,4 \mu\text{m}$ (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. $3 \mu\text{S/cm}$
- Hidróxido sódico al 5%
- Ácido clorhídrico al 5%
- 10 • Solución de Na₂SiO₃ con 384 g de SiO₂/l
- Solución de NaAlO₂ con 262 g de Al₂O₃/l
- Solución de BaS con 50 - 55 g de BaS/l

Se pesaron 2500 g de BaSO₄ en pasta en un vaso de precipitados y se suspendieron con H₂O desmineralizada hasta 3300 g. La suspensión se calentó a 70°C y luego se ajustó con hidróxido sódico a pH 7. A continuación se añadieron 350 ml de disolución de BaS para llegar a un exceso de bario correspondiente a unos 5 g de Ba²⁺/l. El pH se reajustó a 7 con ácido clorhídrico, luego se agregó solución de Na₂SiO₃ (0,1% de SiO₂ respecto a BaSO₄). El pH se ajustó a 4,0 con ácido clorhídrico y se dejó madurar 30 minutos. Se ajustó a pH 6,0 con hidróxido sódico y se agregó solución de NaAlO₂ (0,2 % de Al₂O₃ respecto a BaSO₄), manteniendo el pH. Después se ajustó a pH 7,0 y se dejó madurar 30 minutos. Luego la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad < 300 $\mu\text{S/cm}$. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 15% en peso y se seca por pulverización.

Ejemplo comparativo 5 (según la patente DE 44 31 735)

Como sustancias de partida se usaron:

- 25 • BaSO₄. Torta de filtración con 35% de sólidos y una distribución volumétrica $d_{50,3} = 0,4 \mu\text{m}$ (medida mediante una centrífuga de disco "CPS Disc Centrifuge, Model DC2400" de la firma CPS, USA)
- Agua desmineralizada con una conductividad de aprox. $3 \mu\text{S/cm}$
- Ácido sulfúrico al 5%
- 30 • Solución de Na₂SiO₃ con 384 g de SiO₂/l
- Solución de Al₂(SO₄)₃ con 75 g de Al₂O₃/l
- Solución de NaAlO₂ con 262 g de Al₂O₃/l

El ejemplo comparativo 5 se preparó en un vaso de precipitados. Se pesaron 3440 g de BaSO₄ en pasta (≈ 1204 g de BaSO₄) y se añadió la cantidad correspondiente de H₂O desmineralizada para ajustar el contenido de sólidos al 30%. La suspensión se calentó a 70°C y luego se ajustó a pH 7. Se le agregaron 25 g de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 20% durante 10 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,3% de P₂O₅ respecto a BaSO₄. Después se añadieron 15,7 ml de solución de Na₂SiO₃ durante 10 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,5% de SiO₂ respecto a BaSO₄. El pH se ajustó para que no superara el valor de 7,5. Se agitó 15 minutos más a 70°C. A continuación se agregaron 26,2 ml de solución de NaAlO₂ durante 10 minutos, lo cual corresponde a un porcentaje del 0,57% de Al₂O₃ respecto a BaSO₄. El pH se reguló de manera que no bajara de 4,5. Seguidamente la suspensión se agitó dos horas más a una temperatura de 70°C (tiempo de maduración). Después la suspensión se aspiró a través de un embudo de vacío y se lavó hasta una conductividad < 500 $\mu\text{S/cm}$. La torta de filtración se suspende en agua desmineralizada hasta un contenido en sólidos del 15% en peso y se seca por pulverización.

45 I. Incorporación de las muestras de sulfato bórico preparadas en los ejemplos comparativos y en los ejemplos al proceso de policondensación de un polímero

50 Partiendo de las muestras de sulfato bórico de los ejemplos comparativos 1-5 y de los ejemplos 1-4 se elaboraron filmes de PET del modo siguiente. Se dispersaron 800 g del respectivo sulfato bórico en 800 g de monoetilenglicol (MEG), moliendo intensivamente en un molino de bolas agitado. Las suspensiones resultantes se diluyeron con más MEG hasta un contenido en sólidos del 20% en peso.

55 Los granulados de poliéster con bajo nivel de carga de sulfato bórico se prepararon del modo conocido, tal como se describe a continuación. En un reactor discontinuo se introdujeron respectivamente 10,16 kg de precondensado de poliéster (BHET de la firma Aldrich) y 1 l de MEG y se llevó a fusión. Al cabo de aproximadamente 1 hora se añadió al recipiente una pasta de 25 kg de ácido tereftálico y 10 l de MEG. La esterificación tuvo lugar del modo conocido durante un periodo de tiempo de 160 minutos aproximadamente, alcanzando la mezcla reactiva una temperatura de unos 280°C. El cese del desprendimiento de agua determinó el punto final de la reacción de esterificación. Luego se agregaron a la mezcla reactiva 0,77 kg de la respectiva suspensión de sulfato bórico-MEG al 20%. El sistema se mantuvo aún 20 minutos en agitación, de 250 hasta 270°C, para completar el mezclado, se combinó con 1084,7 ml de una suspensión de Sb₂O₃-MEG al 1,29% como catalizador de policondensación, se agitó 10 minutos más y luego se transfirió al reactor de policondensación.

65 La subsiguiente policondensación tuvo lugar del modo conocido, reduciendo la presión hasta los 2 bar finales, a una temperatura de la mezcla reactiva de 285 hasta 290°C, durante un tiempo de 111 minutos. Como criterio para el

término de la reacción se observó el incremento del momento de giro del agitador. Después se vació el producto fundido del reactor con sobrepresión de nitrógeno, enfriando y granulando el cordón polimérico. Los granulados obtenidos contenían 0,2% del sulfato bórico (determinado por el residuo de incineración).

5 II. Incorporación de las muestras de sulfato bórico preparadas en los ejemplos comparativos y en los ejemplos al proceso de extrusión de un polímero

Partiendo de las muestras de sulfato bórico de los ejemplos comparativos 1-5 y de los ejemplos 1-4 se elaboraron filmes de PET del modo siguiente.

10 En una estufa de vacío se seca a 80°C durante 16 horas polímero de PET molido. Luego se preparan 3000 g de una mezcla de 5% de sulfato bórico 7 y 95% de este polímero de PET secado. Esta mezcla se extruye a una temperatura de 260 – 270°C mediante una extrusora de doble husillo, de 110,5 cm de longitud funcional de husillo y 34 mm de diámetro. Este concentrado se cristaliza a 150°C en la estufa de vacío durante 12 - 16 h. La concentración de sulfato bórico deseada se obtiene diluyendo con más polímero de PET seco en una extrusora monohusillo. En esta etapa se producen directamente los filmes por extrusión a través de un accesorio plano.

III. Ejemplos de uso

20 Los materiales de los ejemplos comparativos 1-5 y de los ejemplos 1-4, así como un aditivo a base de sílice, se extruyen primero de igual modo formando un concentrado de PET del 5%, para elaborar seguidamente con él unos filmes de PET de unos 100 µm de espesor, moldeados en la extrusora a través de un accesorio plano, que a su vez se estiran luego biaxialmente formando filmes BOPET de unos 10 µm de espesor. Para ello se recortan unos trozos de film extruido, de 10 x 10 cm, y se estiran a una temperatura de 100°C y a velocidad constante, con una relación de estiraje de 3 x 3.

Los filmes de BOPET se analizaron para determinar su COF, brillo y turbidez. Los resultados están indicados en las tablas 1 a 3.

30 De la exposición de los valores COF (ver tabla 1) se desprende que los filmes con los aditivos de la presente invención tienen un nivel de COF comparable – tendencialmente menor – al de los filmes con los ejemplos comparativos y la sílice.

35 En el brillo se ven claras diferencias (ver tabla 2). Los filmes con materiales de los ejemplos de la presente invención tienen un nivel mucho mayor que los filmes que contienen sílice. Los sulfatos bóricos sin tratar de los ejemplos comparativos 1 y 2 también reducen claramente el brillo de los filmes. Los materiales de la presente invención producen muy poca turbidez en los filmes (ver tabla 3), claramente inferior a la de los filmes con materiales de los ejemplos comparativos y con sílice. El material molido con chorro de aire del ejemplo 3 presenta en particular un velo muy reducido. El concentrado por extrusión del ejemplo 1 con el aditivo de la presente invención se distingue además por un valor comparativa y significativamente más bajo en el ensayo de filtración a presión (ver figura 1). El aditivo AB empleado está preparado según el ejemplo 1.

45 De los resultados indicados en las tablas 1 a 3 se desprende que los aditivos preparados según la presente invención influyen simultáneamente de manera muy favorable en las propiedades deseadas del polímero.

Tabla 1 - COF- A/B cinético (según DIN EN ISO 8295)

Aditivo	0 ppm	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
Aditivo basado en sílice	0,40	0,36	0,35	0,30	0,36
Ejemplo comparativo 1	0,40	0,39	0,35	0,30	0,32
Ejemplo comparativo 2	0,40	0,35	0,34	0,34	0,34
Ejemplo comparativo 3	0,40	0,36	0,35	0,35	0,35
Ejemplo comparativo 4	0,40	0,39	0,35	0,33	0,34
Ejemplo comparativo 5	0,40	0,40	0,37	0,36	0,37
Ejemplo 1	0,40	0,40	0,29	0,29	0,33
Ejemplo 2	0,40	0,38	0,29	0,28	0,29
Ejemplo 3	0,40	0,36	0,27	0,27	0,28
Ejemplo 4	0,40	0,33	0,33	0,32	0,32

Tabla 2 – Brillo a 45° en % (según ASTM 2457)

Aditivo	0 ppm	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
Aditivo basado en sílice	129	108	106	86	76
Ejemplo comparativo 1	129	105	101	89	75
Ejemplo comparativo 2	129	107	100	87	72
Ejemplo comparativo 3	129	118	111	107	101
Ejemplo comparativo 4	129	116	109	107	102
Ejemplo comparativo 5	129	116	110	110	103
Ejemplo 1	129	124	121	118	114
Ejemplo 2	129	126	124	121	118
Ejemplo 3	129	128	125	123	119
Ejemplo 4	129	125	121	115	115

Tabla 3 – Turbidez en % (según ASTM 1003)

Aditivo	0 ppm	500 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
Aditivo basado en sílice	1,0	5,0	6,0	14,0	24,0
Ejemplo comparativo 1	1,0	7,0	12,5	21,0	34,0
Ejemplo comparativo 2	1,0	9,5	16,5	26,0	38,0
Ejemplo comparativo 3	1,0	2,5	5,0	5,5	6,5
Ejemplo comparativo 4	1,0	3,0	3,5	4,5	6,0
Ejemplo comparativo 5	1,0	3,0	6,5	8,0	10,5
Ejemplo 1	1,0	2,5	2,5	3,0	3,5
Ejemplo 2	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Ejemplo 3	1,0	1,0	1,0	1,5	2,0
Ejemplo 4	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0

5

REIVINDICACIONES

1. Proceso de producción de un aditivo para polímeros, **caracterizado porque**
- 5 (a) a una suspensión acuosa de 0,5 hasta 50% en peso de BaSO₄ en agitación se le añade ácido fosfórico H₃PO₄, o un compuesto de fosfato soluble en agua, en una cantidad de 0,1 hasta 10% en peso (calculada como P₂O₅ respecto a BaSO₄ seco);
- (b) luego se agrega Na₂SiO₃ en una cantidad de 0,1 hasta 15% en peso (calculada como SiO₂ respecto a BaSO₄ seco) a la suspensión agitada de la etapa (a), manteniendo el pH de la suspensión por debajo de 7,5;
- 10 (c) a continuación se agrega un compuesto de aluminio soluble en agua en una cantidad de 0,1 hasta 20% en peso (calculada como Al₂O₃ respecto a BaSO₄ seco) a la suspensión agitada de la etapa (b), de manera que el pH de la suspensión no baje de 4,5; y
- (d) por último el sólido suspendido se separa de la fase acuosa de la suspensión de la etapa (c) y se seca; realizando las etapas a, b y c del proceso durante un tiempo de 30 hasta 90 minutos, respectivamente, en un intervalo de temperatura inferior a 65°C.
- 15
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las etapas (a), (b) y (c) del proceso se efectúan en el intervalo de temperatura de 55 hasta por debajo de 65°C.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** las etapas a, b y c del proceso se realizan en un espacio de tiempo de 50 hasta 70 minutos, respectivamente.
- 20
4. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el producto de la etapa c) se somete a una etapa adicional para recubrirlo con un agente orgánico escogido del grupo formado por humectantes, dispersantes o defloculantes o mezclas de ellos.
- 25
5. Proceso según la reivindicación 4, en el cual la etapa de recubrimiento con un agente orgánico se realiza en un espacio de tiempo de 5 hasta 60 minutos, a una temperatura de 40 hasta 80°C.
- 30
6. Proceso según la reivindicación 4 o 5, en el cual el agente orgánico de recubrimiento se escoge del grupo formado por sales de metal alcalino de ácidos orgánicos como las de los ácidos poli(met)acrílicos, del ácido acético, del ácido cítrico, sobre todo sales de metal alcalino, alcalinotérreo y de cinc del ácido acético y/o del ácido cítrico, sales de metal alcalino o alcalinotérreo de copolímeros de acrilato o metacrilato (preferiblemente de peso molecular hasta 1600), polifosfatos (inorgánicos u orgánicos, p.ej. tripolifosfato potásico, poli(met)acrilato-fosfatos), poli(met)acrilatos en general, poliéteres, poliéteres modificados aniómicamente, alcohol graso-poliglicoléteres, polialcoholes, poliuretanos modificados o ésteres alifáticos aniómicamente activos o mezclas de ellos.
- 35
7. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el producto de la etapa d) del proceso se somete a una molienda, preferiblemente en un molino de impacto o de chorro de aire, o a un proceso de clasificación, para obtener un tamaño de partícula inferior a 10 µm.
- 40
8. Aditivos para polímeros que pueden prepararse mediante el proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Uso del aditivo según la reivindicación 8 para mejorar las propiedades antibloqueo del polímero y sus cualidades ópticas o para facilitar la elaboración de las fibras poliméricas.
- 45
10. Polímero con un contenido de aditivo según la reivindicación 8, preferiblemente comprendido entre 200 y 10.000 ppm respecto al producto final.
- 50
11. Uso del polímero según la reivindicación 10 para elaborar filmes.
12. Film obtenible mediante el proceso según la reivindicación 11.
13. Fibra polimérica **caracterizada porque** contiene un aditivo según la reivindicación 8.
- 55
14. Uso del aditivo según la reivindicación 8 como componente de productos de recubrimiento, especialmente en tintas PCB.
- 60
15. Productos de recubrimiento, en particular tintas PCB, **caracterizados porque** contienen un aditivo según la reivindicación 8.

Fig. 1/1

