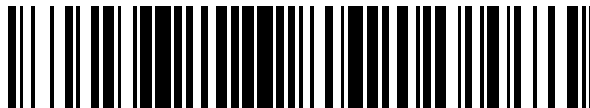


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 042**

51 Int. Cl.:
C08K 9/08 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821713 .0**
96 Fecha de presentación: **23.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2084219**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

54 Título: **Agentes de acoplamiento poliméricos**

30 Prioridad:
24.10.2006 US 862645 P
26.10.2006 US 863024 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.11.2012

73 Titular/es:
LUBRIZOL LIMITED (100.0%)
THE KNOWLE NETHER LANE
HAZELWOOD DERBY DERBYSHIRE DE56 4AN,
GB

72 Inventor/es:
THETFORD, DEAN

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 391 042 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 de acoplamiento poliméricos

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a una composición que contiene un sólido particulado, un material plástico y un compuesto. La invención se refiere adicionalmente a nuevos compuestos y al uso de los agentes de acoplamiento.

10 **Antecedentes de la invención**

Los agentes de acoplamiento son conocidos en los materiales polímeros y son útiles para crear interacciones entre el material polímero y una superficie de un sólido particulado (por lo general una partícula de carga inorgánica). Agentes comunes de acoplamiento incluyen organosilanos, o dispersantes que contienen un ácido carboxílico. Se cree que el agente de acoplamiento forma interacciones con el sólido particulado mediante enlaces que se forman entre el agente de acoplamiento y el sólido particulado.

Un agente de acoplamiento que contiene un ácido carboxílico se describe en los artículos que incluyen A. Tabtiang *et al.*, *Material compuesto Interfaces*, 6, 65 (1999); C. M. Liauw *et al.*, *Plastics, Rubber and Materiales compuestos Processing and Applications*, 24, 211, (1995); y C. M. Liauw *et al.*, *J. Adhesion Sci. and Tech.*, 15, 889, (2001). Las tres referencias describen copolímeros de anhídrido maleico que abren el anillo de anhídrido y a continuación los grupos de ácido carboxílico se unen directamente con el sólido particulado. Por lo general es necesario utilizar el agente de acoplamiento que contiene un ácido carboxílico en grandes cantidades. Las grandes cantidades del agente de acoplamiento conducen por lo general a la degradación del rendimiento que incluye una modificación de la degradación del material plástico y/o de reacciones secundarias que dan como resultado problemas de compatibilidad entre el material plástico y el agente de acoplamiento.

En la patente U.S. 4.722.947 se describen composiciones de copolímero de éster parcial de bajo peso molecular curable por radiación que forma una película de un compuesto etilénicamente insaturado en el extremo terminal y anhídrido maleico caracterizados por tener funcionalidad anhídrido libre. El copolímero se produce por esterificación de un compuesto hidroxialquil acrililo con un alcohol monohídrico.

En la patente U.S. 4.533.723 se describen semiésteres de ácido poliisobutilen succínico. Los semiésteres se preparan a partir (met)acrilatos de hidroxialquilo.

En la patente U.S. 5.665.828 se describe un oligómero o polímero de polibutileno que contiene en su molécula por lo menos un grupo acrilo, el polímero de polibutileno se prepara haciendo reaccionar un polímero de polibutileno anhídrido-funcional o derivado del mismo con un compuesto acrílico-funcional que tiene por lo menos un grupo que contiene hidroxilo, cloro, grupo isocianato, grupo epoxi o un grupo amina.

En la solicitud internacional WO 04/092227 se describen (met)acrilatos de poliisobutenilo útiles en adhesivos y lacas fotocurables.

Los agentes de acoplamiento de organosilano se forman por lo general mediante procesos complejos y, además, muchos son menos eficaces en la interacción con una amplia gama de sólidos particulados.

Por lo tanto, existe la necesidad de un agente de acoplamiento capaz de superar los problemas asociados a la técnica.

50 **Resumen de la invención**

En una forma de realización, la invención proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un material plástico y un compuesto representado por la Fórmula (1b), y sales del mismo

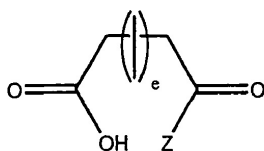
55
$$R^2-[(R^1)_u-(Y)_v]_t-R^2$$
 Fórmula (1b)

en la que

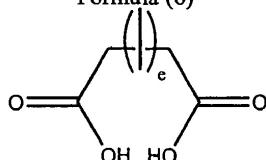
60 R^1 es un grupo lipófilo que contiene 6 o más átomos de carbono;
 R^2 es un grupo de terminación de la polimerización;
 p varía de 1 a 500;
 t es el número de unidades de repetición, en el intervalo que incluye de 2 a 10.000, o de 5 a 5.000, o de 10 a 2.500, o de 15 a 1.000;
 u varía de 1 a 500, o de 1 a 250;
 65 v varía de 1 a 500, o de 1 a 250;
 Y comprende del 1% al 100% de grupos Y representados por la Fórmula (2) y del 0 % al 99% de grupos Y

representados por un grupo de las Fórmulas seleccionadas de entre (6) y (7):

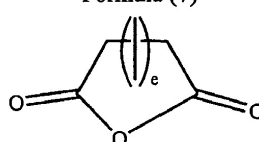
Fórmula (2)



Fórmula (6)



Fórmula (7)



Z es $-\text{[OACO]}_m-\text{[OCHR}^3\text{CR}^4\text{H]}_n-\text{R}^5$, o $-\text{[OACO]}_m-\text{[O-(CH}_2)_4]_n-\text{R}^5$;

A es un grupo alquenileno C_{2-20} , alquilenos C_{1-20} , o mezclas de los mismos;

e es 1 ó 2;

m varía de 0 a 50;

n varía de 1 a 50;

R^3 y R^4 son independientemente H o alquilo C_{1-2} (tales como metilo, etilo, o mezclas de los mismos), con la condición de que por lo menos uno de entre R^3 y R^4 sea H; y

R^5 es un grupo etilénicamente insaturado.

El compuesto de Fórmula (1b) incluye por lo general un copolímero aleatorio o un copolímero alternado o un interpolímero representado por una unidad de repetición de $[(\text{R}^1)_u-(\text{Y})_v]_t$.

Por lo general, e es 1 para un compuesto representado por la Fórmula (1a).

Por lo general, para un compuesto representado por la Fórmula (1b), e es 1 cuando el grupo Y representado por las Fórmulas (2), (6) y (7) está unido directamente a R^2 . Por lo general, e es 2 para un compuesto representado por la Fórmula (1b), cuando el grupo Y representado por las Fórmulas (2), (6) y (7) está unido a un grupo distinto de R^2 .

En una forma de realización, la invención proporciona un compuesto representado por la Fórmula (1a) y/o (1b) como se ha definido anteriormente, y sales del mismo.

En una forma de realización, el compuesto descrito en el presente documento por la Fórmula (1b) tiene un peso molecular medio ponderado del grupo lipófilo en los intervalos que incluyen entre cantidades superiores a 20.000 y 1.000.000, ó 22.500 y 500.000, ó 25.000 y 300.000.

En una forma de realización, el compuesto descrito en el presente documento mediante la Fórmula (1b) tiene un grupo lipófilo R^1 que está seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, polibutadieno, etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-butadieno, copolímeros de propileno-butadieno y mezclas de los mismos.

En una forma de realización, la invención proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un material plástico y un compuesto formado a partir de un producto de reacción de un (met)acrilato de hidroxialquilo y un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido, para formar un agente de acoplamiento.

En una forma de realización, la invención proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un material plástico y un compuesto formado a partir de un producto de reacción de (a) un (met)acrilato de hidroxialquilo, (b) un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido y opcionalmente por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (i) agua, (ii) un alcohol y (iii) una amina, para formar un agente de acoplamiento.

En una forma de realización, la invención proporciona como agente de acoplamiento un compuesto representado por la Fórmula (1b) y sales del mismo. En una forma de realización, el agente de acoplamiento resulta adecuado para un material plástico.

En una forma de realización, la invención proporciona una composición que comprende (a) la Fórmula (1b), y sales de la misma; y (b) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polímeros maleinizados

distintos de la Fórmula (1b), silanos, titanatos y circonatos.

5 En una forma de realización, la invención proporciona una composición que comprende un sólido particulado, un material plástico, un compuesto representado por la Fórmula (1b), y sales del mismo; y por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en polímeros maleinizados distintos de la Fórmula (1b), silanos, titanatos y circonatos.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención proporciona una composición como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "(met)acril" incluye acrílico y metacrílico, por ejemplo, (met)acrilatos incluye acrilatos y metacrilatos.

15 Tal como se describe en lo sucesivo en el presente documento, el peso molecular del agente de acoplamiento puede determinarse utilizando métodos conocidos, tales como el análisis de GPC utilizando patrones de poliestireno.

20 En una forma de realización, el porcentaje de grupos Y representados por la Fórmula (2) incluye del 20% al 100%; y el porcentaje de grupos Y representados por al menos una de las Fórmulas seleccionadas de entre (6) y (7) incluye del 0% al 20%.

En una forma de realización, Y puede derivarse del grupo de ácido succínico o un grupo de anhídrido succínico del mismo.

25 El compuesto de Fórmula (1b) Y también puede denominarse compuesto semiéster y/o semiéster de ácido.

El grupo de terminación de la polimerización (R^2) incluye hidrógeno, hidroxilo, alquilo lineal o ramificado, arilo, alcoxi, amino, mono o dialquilamino, o mezclas de los mismos. En la Fórmula (1b), el grupo de terminación de la polimerización puede ser igual o diferente.

30 El ácido hidroxicarboxílico a partir del cual puede derivarse A (o el grupo -OACO- de Z) incluye un ácido hidroxialquilenilo C_{2-20} carboxílico o un ácido hidroxialquilenilo C_{1-20} carboxílico. Ejemplos específicos de ácidos hidroxicarboxílicos adecuados incluyen ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxiivalérico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico, ácido 4-hidroxidecanoico, ácido 10-hidroxiundecanoico, ácido láctico, ácido glicólico, o mezclas de los mismos.

35 A (o el grupo -OACO- de Z) también puede derivarse de una lactona, tal como β -propiolactona, opcionalmente ϵ -caprolactona sustituida con alquilo C_{1-6} , u opcionalmente δ -valerolactona sustituida con alquilo C_{1-6} . Los ejemplos específicos incluyen ϵ -caprolactona y las 7-metil-, 3-metil-, 5-metil-, 6-metil-, 4-metil-, 5-tetrabutil-, 4,4,6-trimetil- y 4,6,6-trimetil- ϵ -caprolactonas, δ -valerolactonas, o mezclas de las mismas.

En una forma de realización, R^3 y R^4 son ambos hidrógeno. Por lo general, R^3 y R^4 son ambos hidrógeno cuando se utiliza la química del etoxilato.

45 En una forma de realización, R^3 o R^4 es C_1 , cuando n es igual a 1 ó 2. R^3 o R^4 es C_1 , cuando se utiliza la química del propoxilato.

En una forma de realización, R^3 es C_1-C_2 y R^4 es H, cuando n es igual a un número entero de 3 a 50. Por lo general, R^3 es C_1-C_2 y R^4 es H, cuando se utiliza polipropilenglicol o polibutilenglicol.

50 En una forma de realización, R^5 puede derivarse de un ácido acrílico, un ácido metacrílico, o mezclas de los mismos.

55 En una forma de realización, Z puede derivarse de un (met)acrilato de hidroxialquilo. Ejemplos de un (met)acrilato de hidroxialquilo adecuado (o un grupo Z del que puede derivarse) incluyen acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxipentilo, acrilato de 2-hidroxihexilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de polietilenglicol, acrilato de polipropilenglicol, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxipentilo, metacrilato de 2-hidroxihexilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, o mezclas de los mismos. En una forma de realización, el (met)acrilato de hidroxialquilo incluye metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de polietilenglicol, metacrilato de polipropilenglicol, o mezclas de los mismos.

60 El compuesto de Fórmula (1b) incluye por lo general un copolímero aleatorio o un copolímero alternado o un interpolímero representado por una unidad de repetición $[(R^1)_u-(Y)_v]_t$. En una forma de realización, el compuesto de Fórmula (1b) se deriva de un copolímero o un interpolímero de una α -olefina copolimerizada con un ácido carboxílico insaturado (por lo general, anhídrido maleico).

65

La α -olefina incluye 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 2-metil-1-hepteno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-tetraeicoseno, 1-hexaeicoseno, 1-octaeicoseno, o mezclas de los mismos.

5 Ejemplos de un copolímero alternado o un interpolímero incluyen copolímeros de acetato de vinilo-anhídrido maleico, copolímeros de metilviniléter-anhídrido maleico, copolímeros de etileno acrilato de etilo-anhídrido maleico, copolímeros de etileno acrilato de butilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico, copolímeros de isopreno-anhídrido maleico, copolímeros de octadeceno-anhídrido maleico, copolímeros de dodeceno-anhídrido maleico, copolímeros de alquileno C24-28-anhídrido maleico, o
10 mezclas de los mismos. En la patente U.S. 4.526.950 se presenta una descripción más detallada sobre los métodos de preparación de un copolímero alternado o un interpolímero.

En formas de realización diferentes, el peso molecular medio ponderado del copolímero alternado o un interpolímero incluye de 1.000 a 1.000.000, o de 1.000 a 1.000.000, o de 1.000 a 500.000, o de 1.000 a 300.000.

15 Por lo general, el producto de reacción de (a) un (met)acrilato de hidroxialquilo y un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido, para formar un agente de acoplamiento; o (b) un producto de reacción de un (met)acrilato de hidroxialquilo, un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido, y opcionalmente (c) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (i) agua, (ii) un alcohol y (iii) una amina, para formar un agente
20 de acoplamiento, se prepara a una temperatura elevada que incluye de 50°C a 175°C, o de 60°C a 150°C y durante un período de tiempo que incluye de 1 a 24 horas, o de 2 a 10 horas.

El producto de reacción (a) un (met)acrilato de hidroxialquilo y un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido, para formar un agente de acoplamiento; o (b) un producto de reacción de un (met)acrilato de hidroxialquilo, un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido y agua, es un agente de acoplamiento con una
25 estructura similar a la Fórmula (1a) y/o (1b), en la que el grupo Y incluye una mezcla de la Fórmula (2) y la Fórmula (6).

El producto de reacción (a) un (met)acrilato de hidroxialquilo y un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido, para formar un agente de acoplamiento; o (b) un producto de reacción de un (met)acrilato de hidroxialquilo, un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido y, opcionalmente, por lo menos un compuesto
30 seleccionado del grupo que consiste en (i) agua, (ii) un alcohol y (iii) una amina, es un agente de acoplamiento con un estructura similar a la Fórmula (1a) y/o (1b) con un grupo Y similar a la Fórmula 7, en la que un resto que contiene un anhídrido mono o disustituido permanece sin reaccionar.

35 El producto de reacción puede prepararse en una atmósfera inerte o de aire. Si se utiliza una atmósfera inerte, durante la reacción se encuentra presente un inhibidor de la polimerización. Si el producto de reacción se prepara en una atmósfera de aire, aún puede estar presente el inhibidor de la polimerización.

40 En una forma de realización, el agente de acoplamiento de la presente invención está en una mezcla con polímeros maleinizados distintos de la Fórmula (1b), silanos, titanatos, circonatos o mezclas de los mismos.

Ejemplos de un silano adecuado incluyen viniltrimetoxi silano, viniltrietoxi silano, viniltris(2-metoxietoxi silano),
45 viniltriacetoxi silano, N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)trimetoxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano, 3-aminopropiltriethoxi silano, (3-acriloxi-2-hidroxiopropil)triethoxi silano, N-(2-aminoetil)(3-aminopropil)metildimetoxi silano, (metacriloximetil)triethoxi silano, (3-acriloxipropil)trimetoxi silano, (3-metacriloxipropil)trimetoxi silano, (metacriloximetil)trimetoxi silano, (metacriloximetil)metildimetoxi silano, (metacriloximetil)metildietoxi silano, (3-isocianatopropil) trimetoxi silano, (3-isocianatopropil)triethoxi silano, (3-glicidoxipropil)trimetoxi silano, (3-glicidoxipropil)triethoxi silano, anhídrido 3-(triethoxisilil)propilsuccínico, (isocianatometil)metildimetoxi silano,
50 (isocianatometil)trimetoxi silano, (N-ciclohexilaminometil)triethoxi silano, 3-aminofeniltrimetoxi silano, 4-aminofeniltrimetoxi silano, (N-fenilaminometil)trimetoxi silano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxi silano, (3-mercaptopropil)triethoxi silano y bis(3-(triethoxisilil)propil)tetrasulfuro.

En una forma de realización, los polímeros maleinizados están seleccionados del grupo que consiste en polietileno,
55 polipropileno, polibutadieno, etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-butadieno, copolímeros de propileno-butadieno y mezclas de los mismos.

Ejemplos de titanatos y circonatos adecuados se describen en un artículo del Journal titulado "Neoalkoxy Titanate
60 and Zirconate Coupling Agent Additives in Thermoplastics", de S. J. Monte, y publicado en "Polymers and Polymer Materiales compuestos", 2002, Volumen 10, Numero 1, Páginas 1-52.

En una forma de realización, el agente de acoplamiento se dispersa dentro de la composición. En una forma de realización, el agente de acoplamiento se dispersa de manera uniforme dentro de la composición.

65 El sólido inorgánico particulado puede ser cualquier material sólido que se utiliza con materiales poliméricos y que incluye concretamente tales sólidos que se utilizan como carga. Los sólidos pueden estar en forma de material

granular o en forma de polvo, con frecuencia un polvo soplado. Los ejemplos incluyen carbonato de calcio, sulfato de calcio, óxido de calcio, sulfato de bario, carbonato de bario, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, dióxido de titanio, óxido de hierro, silicatos de calcio y magnesio, silicatos de aluminio, caolín, mica, talco, tiza, polvos y fibras de metal, zinc, aluminio, trihidróxido de aluminio, fibras de vidrio, fibras refractarias, negro de carbón incluyendo negro de carbón reforzante y no reforzante, alúmina, cuarzo, harina de madera, papel/fibra en polvo, amianto, cristallita, antofilita, crocidolita, wollastonita, atapulgita y similares, materiales cerámicos particulado tales como alúmina, sílice, circonia, titania, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de boro, nitruros mixtos de silicio-aluminio y titanatos metálicos; materiales magnéticos particulados, tales como los óxidos magnéticos de los metales de transición, con frecuencia hierro y cromo, por ejemplo, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , y óxidos de hierro dopados con cobalto, ferritas, por ejemplo, ferritas de bario; y partículas de metal, por, ejemplo níquel, cobalto, cobre, hierro metálico y aleaciones de los mismos.

El agente de acoplamiento puede recubrirse sobre la superficie del sólido particulado en cualquier etapa conveniente durante la preparación del material compuesto. De esta manera, el sólido particulado puede recubrirse previamente con el agente de acoplamiento o el agente de acoplamiento puede añadirse a una mezcla de material polimérico y sólido particulado durante la preparación del material compuesto.

Cuando el sólido particulado se recubre previamente con el agente de acoplamiento, éste puede prepararse mezclando los dos componentes en condiciones anhidras. Este mezclado puede acompañarse de un proceso de desgaste por frotamiento para reducir el tamaño de partícula del sólido particulado. De manera alternativa, el agente de acoplamiento puede aplicarse al sólido particulado en un vehículo líquido que puede ser una emulsión acuosa o un disolvente orgánico polar o no polar. El contacto entre el sólido particulado y el vehículo que contiene el agente de acoplamiento puede implicar cualquier método conocido en la técnica, tal como inmersión o pulverización. A continuación, el sólido particulado recubierto puede separarse del disolvente orgánico mediante cualquier medio adecuado tal como filtración y cualquier exceso de agente de acoplamiento puede eliminarse, cuando se desee, mediante lavado con un disolvente orgánico apropiado. Como una variante adicional, el sólido particulado recubierto puede obtenerse por evaporación del disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes adecuados son metanol, etanol, propanol, éter dietílico, acetona, metil etil cetona, acetato de etilo, benceno, tolueno, xileno, hexano, heptano, decalina, tetralina, cloruro de metileno y cloroformo.

El mezclado del sólido particulado y el agente de acoplamiento se lleva a cabo generalmente desde aproximadamente 20°C hasta la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento. Puede llevarse a cabo a presión atmosférica normal, pero también es posible una presión mayor o menor si esto ayuda a la distribución del agente de acoplamiento en la superficie del sólido particulado.

Cuando el sólido particulado y el agente de acoplamiento se mezclan en condiciones anhidras, el recubrimiento de superficie del sólido particulado se lleva a cabo por lo general en presencia de aire u oxígeno ya que esto reduce la posibilidad de que el agente de acoplamiento experimente polimerización.

Cuando el sólido particulado se recubre con el agente de acoplamiento en un vehículo, es típico que incluya un inhibidor de la polimerización tal como hidroquinona, metil hidroquinona, p-benzoquinona, naftoquinona o terc-butilcatecol o fenoles impedidos tales como 2,6-di-terc butilfenol. Los fenoles impedidos están disponibles bajo la marca comercial Irganox® (Ciba Specialty Chemicals).

La cantidad de inhibidor de la polimerización incluye una cantidad no superior al 10%, o no superior al 5%, o no superior al 0,2% en base al peso del agente de acoplamiento. Por lo general, la cantidad de inhibidor de la polimerización no es inferior al 0,05%, o no es inferior al 0,1% en base al peso del agente de acoplamiento.

La cantidad de agente de acoplamiento recubierto sobre la superficie del sólido particulado depende en gran medida de la naturaleza del sólido y de su área superficial. Por lo general, las cantidades de agentes de acoplamiento son suficientes para proporcionar por lo menos una capa monomolecular del agente de acoplamiento sobre el sólido particulado. En diferentes formas de realización, la cantidad de agente de acoplamiento no es superior al 20%, o no es superior al 6%, o no es superior al 2% en base al peso de sólido particulado. También es típico que la cantidad de agente de acoplamiento no sea inferior al 0,01%, o no sea inferior al 0,2%, o no sea inferior al 0,3% en base a la cantidad de sólido particulado.

Se ha descubierto El sólido particulado recubierto con el agente de acoplamiento es especialmente eficaz cuando se utiliza con materiales poliméricos termoplásticos, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno de alta densidad, polietilenos de densidad media y baja, polipropileno cristalino, copolímeros de bloque de etileno-propileno cristalino, polibuteno y poli-4-metil pent-1-eno; cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliestireno, poli metil(met)acrilatos; poliamidas; poliacetales, poliésteres lineales, poliuretanos, polímeros de ABS incluyendo mezclas de los mismos y sus mezclas con elastómeros.

En el caso de los polímeros termoplásticos, es común mezclar en estado fundido el polímero, el sólido particulado y el agente de acoplamiento en presencia de un generador de radicales libres tal como peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butyl-peroxi)hexano, azobisisobutironitrilo, óxido de dibutilestaño y di(terc-butyl peroxi isopropil

benceno. Cuando el material polimérico ya contiene un generador de radicales libres, puede no ser necesario añadir cantidades adicionales del generador de radicales libres. Se cree que el generador de radicales libres hace que el enlace etilénico del agente de acoplamiento polimerice consigo mismo y/o con el material polimérico.

5 De manera alternativa, el generador de radicales libres también puede estar ya presente en el material polimérico.

La cantidad de generador de radicales libres puede variar. En diferentes formas de realización, la cantidad de radicales libres se encuentra presente en cantidades del 1 al 100%, o no superiores al 70%, o no superiores al 50% en base al peso de agente de acoplamiento.

10 Cuando el material polimérico que contiene el sólido particulado y el agente de acoplamiento se aplica como un recubrimiento a una superficie sólida, la polimerización puede iniciarse por otros medios adecuados tales como haz de electrones o radiación actínica donde el material compuesto también contiene un fotoiniciador adecuado.

15 La cantidad de sólido particulado en el material compuesto que comprende el material plástico, el sólido particulado y el agente de acoplamiento puede variar en un amplio intervalo y depende de la naturaleza del sólido particulado y del uso previsto del material compuesto. Por lo general, la cantidad de sólido particulado se encuentra presente en los intervalos que incluyen del 20 al 80% o del 20 al 60% en base a la cantidad del material compuesto.

20 Considerando que, generalmente es común recubrir el sólido particulado con el agente de acoplamiento, a veces resulta más conveniente preparar previamente una mezcla de agente de acoplamiento y material polimérico y utilizar una mezcla de este tipo para recubrir el sólido particulado. Este es especialmente el caso en el que la cantidad de agente de acoplamiento es un componente relativamente pequeño del material compuesto final.

25 Por lo tanto, como un aspecto adicional de la invención, se proporciona una composición que comprende un agente de acoplamiento y un material polimérico. En una forma de realización, la cantidad de agente de acoplamiento es del 1 al 30% en peso en base a la cantidad de material polimérico. El mezclado puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado que sea apropiado para el estado físico del agente de acoplamiento y del material polimérico. La mezcla combinada de material de acoplamiento y material polimérico puede contener un inhibidor de la polimerización o un catalizador de la polimerización dependiendo de si es deseable añadir la mezcla combinada al sólido particulado antes o después de la polimerización del agente de acoplamiento.

30 La composición que comprende el agente de acoplamiento y el material polimérico puede formularse con el sólido particulado de una manera similar a la descrita anteriormente en el presente documento para el agente de acoplamiento y el sólido particulado. A continuación, esta composición puede tratarse como una "mezcla madre" y añadirse al material polimérico adicional a la hora de formar los artículos fabricados. La cantidad de "mezcla madre", que se mezcla con el material polimérico adicional puede variar dentro de amplios límites dependiendo de la naturaleza del material polimérico y del sólido particulado. En diferentes formas de realización, la cantidad de intervalos de "mezcla madre" incluye del 0,5 al 50%, o del 10 al 50%, o del 20 al 50% en base al peso total del material compuesto final. Aunque el material polimérico utilizado en la preparación de la "mezcla madre" puede diferir de la adición de material polimérico, es por lo general el mismo. El uso de "mezclas madre" resulta especialmente útil cuando el material polimérico incluye polipropileno, polietileno, polietileno/polipropileno dieno, etil vinil acetato, policloropreno, polietileno clorado, polietileno clorosulfonado, policloruro de vinilo, caucho natural y sintético tal como elastómeros basados en butadieno (por ejemplo, cauchos de butadieno-acrilonitrilo, butadieno-estireno, polibutadieno), poliisopreno o caucho natural.

35 El material compuesto puede contener otros adyuvantes que se añaden comúnmente a los materiales compuestos tales como estabilizadores, absorbentes de UV, plastificantes, lubricantes, agentes de reticulación, aceleradores de reticulación, pigmentos, retardadores de fuego, agentes antiestáticos, agentes espesantes, agentes de soplado y agentes de desmoldeo.

40 Cuando el agente de acoplamiento es un líquido, resulta ventajoso absorber el modificador sobre un sólido poroso ya que esto ayuda a distribuir de manera uniforme el agente de acoplamiento en el material plástico, la mezcla madre o como una capa de recubrimiento para la carga. Ejemplos de sólidos porosos son polvos soplados tales como silicatos de calcio y aluminio, tierra de diatomeas y arcilla de bentonita. El agente de acoplamiento puede mezclarse con el propio sólido poroso o puede añadirse al sólido poroso en un líquido orgánico, agua, o en forma de emulsión. En una forma de realización, la cantidad de agente de acoplamiento es del 20 al 80% en base al peso del sólido poroso. El sólido poroso que contiene el agente de acoplamiento puede añadirse al material plástico o la carga de la misma manera que el agente de acoplamiento. La composición que comprende el agente de acoplamiento y el sólido poroso también puede contener otros adyuvantes que se encuentran comúnmente contenidos en el material compuesto final.

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la invención.

65

Ejemplos

- 5 Ejemplo de preparación 1 (PREP1) (no de acuerdo con la invención): Se agita anhídrido hexadecenilsuccínico (50 partes, 155 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (17,98 partes, 155 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,2 partes) a 100°C durante 8 horas en una atmósfera de aire. Se obtiene un líquido ámbar (57 partes). El espectro IR del producto indica la desaparición del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Este es el agente de acoplamiento 1.
- 10 Ejemplo de preparación 2 (PREP2) (no de acuerdo con la invención): Se agita una mezcla de anhídrido octadecenilsuccínico y anhídrido hexadecenilsuccínico (50 partes, 145 mmoles) (50:50 moles por ciento de anhídrido octadecenilsuccínico y anhídrido hexadecenilsuccínico, respectivamente) con 2-hidroxietilacrilato (16,79 partes, 145 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) a 100°C durante 18 horas en una atmósfera de aire. Se obtiene un líquido ámbar (55 partes). El espectro IR del producto indica la desaparición del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Este es el agente de acoplamiento 2.
- 15 Ejemplo de preparación 3 (PREP3) (no de acuerdo con la invención): Se agitó anhídrido dodecenilsuccínico (51,5 partes, 193 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (21,8 partes, 188 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) a 100°C durante 24 horas en una atmósfera de aire. Se obtiene un líquido ámbar (70 partes). El espectro IR del producto indica la desaparición del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Este es el agente de acoplamiento 3.
- 20 Ejemplo de preparación 4 (PREP4) (no de acuerdo con la invención): Se agita anhídrido poliisobutenilsuccínico (derivado de un poliisobutileno con un peso molecular medio numérico de 550) (50 partes, 92 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (10,66 partes, 92 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) a 100°C durante 18 horas en una atmósfera de aire. Se obtiene un líquido ámbar (60 partes). El espectro IR del producto indica la desaparición del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Este es el agente de acoplamiento 4.
- 25 Ejemplo de preparación 5 (PREP5) (no de acuerdo con la invención): Se agita anhídrido poliisobutenilsuccínico (derivado de un poliisobutileno con un peso molecular medio numérico de 750) (50 partes, 70 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (8,14 partes, 70 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) a 100°C durante 18 horas en una atmósfera de aire. Se obtiene un líquido ámbar (60 partes). El espectro IR del producto indica la desaparición del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Este es el agente de acoplamiento 5.
- 30 Ejemplo de preparación 6 (PREP6): Se agita copolímero de estireno-anhídrido maleico (de Aldrich) (25 partes, 13,2 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (6,88 partes, 59,2 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) en acetato de etilo (200 ml) a 150°C durante 6 horas en una atmósfera de aire. El espectro IR del producto indica la desaparición del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Se elimina el disolvente a 100°C y se obtiene un sólido blanco (30 partes) al enfriarse. Este es el agente de acoplamiento 6.
- 35 Ejemplo de preparación 7 (PREP7): Se agita copolímero de estireno-anhídrido maleico (de Aldrich) (25 partes, 13,2 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (5,21 partes, 44,9 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) en acetato de etilo (200 ml) a 150°C durante 6 horas en una atmósfera de aire. El espectro IR del producto indica la desaparición de una parte del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Se elimina el disolvente a 100°C y se obtiene un sólido blanco (29 partes) al enfriarse. Este es el agente de acoplamiento 7.
- 40 Ejemplo de preparación 8 (PREP8): Se agita copolímero de estireno-anhídrido maleico (de Aldrich) (25 partes, 13,2 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (3,44 partes, 29,6 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) en acetato de etilo (200 ml) a 150°C durante 6 horas en una atmósfera de aire. El espectro IR del producto indica la desaparición de una parte del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Se elimina el disolvente a 100°C y se obtiene un sólido blanco (27 partes) al enfriarse. Este es el agente de acoplamiento 8.
- 45 Ejemplo de preparación 9 (PREP9): Se agita copolímero de estireno-anhídrido maleico (de Aldrich) (25 partes, 13,2 mmoles) con 2-hidroxietilacrilato (1,75 partes, 15 mmoles) y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (0,1 partes) en acetato de etilo (200 ml) a 150°C durante 6 horas en una atmósfera de aire. El espectro IR del producto indica la desaparición de una parte del pico carbonilo del anhídrido. El análisis por RMN indica la presencia de protones olefínicos de un grupo acrilato. Se elimina el disolvente a 100°C y se obtiene un sólido blanco (25 partes) al enfriarse. Este es el agente de acoplamiento 9.
- 50 Ejemplo de preparación 10 (PREP10) (no de la invención): Se añade el agente de acoplamiento preparado en el Ejemplo 2 (5 partes) a la sílice (5 partes, ex Ineos Silicas) y la mezcla se mezcla en una trituradora de alta velocidad
- 55
- 60
- 65

hasta producir un polvo blanco fino. Este es el agente de acoplamiento 10.

Ejemplo de preparación 11 (PREP11) (no de la invención): Se añade el agente de acoplamiento preparado en el Ejemplo 4 (5 partes) a la sílice (5 partes, ex Ineos Silicas) y la mezcla se mezcla en una trituradora de alta velocidad hasta producir un polvo blanco fino. Este es el agente de acoplamiento 11.

Composiciones plásticas 1 y 2

Se prepara una serie de composiciones plásticas mezclando un 50% de fibra de madera Fibretron® 40 con un 1% en peso (en base al peso de fibra de madera) de un agente de acoplamiento (agente de acoplamiento 2 y 4, respectivamente).

Composiciones plásticas 3 y 4

Se prepara una serie de composiciones plásticas mezclando un 50% de fibra de madera Fibretron® 40 con un 2% en peso (en base al peso de fibra de madera) de un agente de acoplamiento (agente de acoplamiento 10 y 11, respectivamente).

Se hace reaccionar el agente de acoplamiento de las composiciones plásticas 1 a 4 con peróxido (Perkadox® 1440B, disponible en el mercado en Akzo Nobel).

Las composiciones plásticas se preparan en un Haake® Polydrive a 150°C durante 10 minutos a 60 rpm. La madera no ha sido secada previamente. Los aditivos se mezclan previamente en un mezclador antes de agitarse en HDPE (polietileno de alta densidad) y añadirse al Haake® Polydrive. A continuación, las muestras se moldean por compresión a 160°C en láminas de aproximadamente 2 mm de espesor mediante el siguiente procedimiento. El procedimiento implica precalentar las placas de molde durante 2 minutos y precalentar las placas con la muestra durante 1 minuto, antes de moldear ambas placas durante 2 minutos. A continuación se deja enfriar el molde durante 4 minutos. A continuación, se cortan los moldes en láminas utilizando una sierra de banda. Las láminas, 14 barras de ensayo (11 mm de ancho) y los bordes largos se pulen sin el uso de agua antes del ensayo. Las composiciones plásticas preparadas se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Composición plástica	Composición (partes en peso)			
	HDPE	Madera	Agente de Acoplamiento	Peróxido
Testigo (Modificador de No Acoplamiento)	20	20	0	0
1*	20	20	0,2	0,0125
2*	20	20	0,2	0,0125
3*	20	20	0,4	0,0125
4*	20	20	0,4	0,0125
* no de la invención				

Evaluación del plástico

Las láminas de composición plástica se dejan reposar durante 2 días después del pulido a temperatura ambiente antes del ensayo.

Las propiedades de comportamiento a la flexión y al impacto de Charpy (sin entalla) de las composiciones plásticas se determinan utilizando el Hounsfield® HTE10 y el Zwick® 5102 respectivamente (las propiedades determinadas se basan en 5 muestras de ensayo). Las muestras se pesaron antes del ensayo. El ensayo de flexión se lleva a cabo utilizando una distancia entre apoyos de 40 mm y una velocidad de ensayo de 5 mm/min. Para cada composición se determinan el módulo de flexión y la resistencia a la flexión. El ensayo de impacto se lleva a cabo también utilizando una distancia entre apoyos de 40 mm y antes del ensayo se determina la pérdida de energía cinética. Se utiliza un dispositivo de impacto de 1 J y los resultados se expresan en Julios/unidad de área de fractura (kJ/m²). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

TABLA 2

Composición plástica	Res. Flex. MPa	Mod. Flex. MPa	Impacto sin entalla kJ/m ²
Testigo (Modificador de No Acoplamiento)	29,0	1950	4,51
1*	34,0	2789	5,15
2*	33,6	2492	4,42
3*	37,2	2676	4,68
4*	35,4	2772	5,01
* no de la invención			

5 A menos que se indique lo contrario, cada composición o producto químico mencionado en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que se entiende que se encuentran presentes normalmente en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier aceite diluyente o disolvente, que puede encontrarse presente normalmente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende un sólido particulado, un material plástico y un compuesto representado por la Fórmula (1b), y sales del mismo:

5



en la que

10 la unidad de repetición de $[(R^1)_u-(Y)_v]_t$ representa un copolímero aleatorio, o un copolímero alternado o un interpolímero;

R^1 es un grupo lipófilo que contiene 6 o más átomos de carbono;

R^2 es un grupo de terminación de la polimerización;

t es el número de unidades de repetición, en el intervalo de 2 a 10.000;

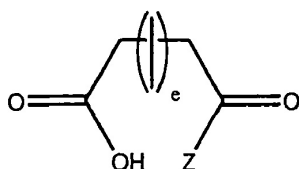
15

u varía de 1 a 500;

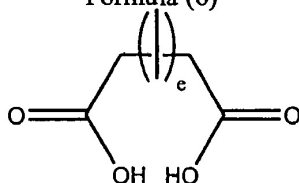
v varía de 1 a 500;

Y comprende del 1% al 100% de grupos Y representados por la Fórmula (2) y del 0 % al 99% de grupos Y representados por un grupo de las Fórmulas seleccionadas de entre (6) y (7):

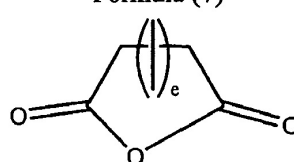
Fórmula (2)



Fórmula (6)



Fórmula (7)



20

Z es $-\text{[OACO]}_m-\text{[OCHR}^3\text{CR}^4\text{H]}_n-\text{R}^5$, o $-\text{[OACO]}_m-\text{[O-(CH}_2\text{)}_4\text{]}_n-\text{R}^5$;

A es un grupo alquenileno C_{2-20} , alquilenilo C_{1-20} , o mezclas de los mismos;

e es 1 ó 2;

25

m varía de 0 a 50;

n varía de 1 a 50;

R^3 y R^4 son independientemente H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, con la condición de que por lo menos uno de entre R^3 y R^4 sea H; y

30

R^5 es un grupo etilénicamente insaturado.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que R^1 es poliolefina, preferentemente en la que la poliolefina está seleccionada del grupo que consiste en poliisobutileno, polibutadieno, polipropileno, polietileno, etileno-acetato de vinilo, poli(estireno-butadieno), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-butadieno, copolímeros de propileno-butadieno y mezclas de los mismos.

35

3. Composición según la reivindicación 1, en la que R^5 puede derivarse de un ácido acrílico, de un ácido metacrílico, o de mezclas de los mismos.

40

4. Composición según la reivindicación 1, en la que Z puede derivarse de acrilato de polietilenglicol, acrilato de polipropilenglicol, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxipentilo, acrilato de 2-hidroxihexilo, acrilato de 2-hidroxipentilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxipentilo, metacrilato de 2-hidroxihexilo, metacrilato de 2-hidroxipentilo, metacrilato de polietilenglicol, metacrilato de polipropilenglicol, o mezclas de los mismos.

45

5. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto de Fórmula (1b) es un copolímero alternado o un interpolímero, preferentemente en la que el copolímero alternado o un interpolímero están seleccionados del grupo

que consiste en copolímeros de acetato de vinilo-anhídrido maleico, copolímeros de metilviniléter-anhídrido maleico, copolímeros de etileno acrilato de etilo-anhídrido maleico, copolímeros de etileno acrilato de butilo-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico, copolímeros de isopreno-anhídrido maleico, copolímeros de octadeceno-anhídrido maleico, copolímeros de dodeceno-anhídrido maleico, copolímeros de alquileno C₂₄₋₂₈-anhídrido maleico y mezclas de los mismos.

6. Compuesto representado por la Fórmula (1b), y sales del mismo:



en la que

la unidad de repetición de $[(R^1)_u-(Y)_v]_t$ representa un copolímero aleatorio o un copolímero alternado o un interpolímero;

R¹ es un grupo lipófilo que contiene 6 o más átomos de carbono;

R² es un grupo de terminación de la polimerización;

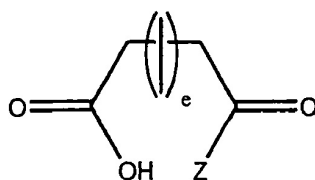
t es el número de unidades de repetición, en el intervalo de 2 a 10.000;

u varía de 1 a 500;

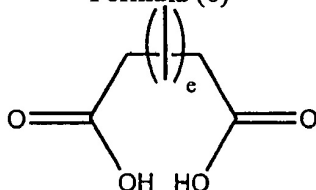
v varía de 1 a 500;

Y comprende del 1% al 100% de grupos Y representados por la Fórmula (2) y del 0 % al 99% de grupos Y representados por un grupo de las Fórmulas seleccionadas de entre (6) y (7):

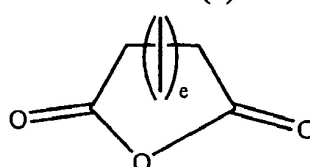
Fórmula (2)



Fórmula (6)



Fórmula (7)



Z es $-\text{[OACO]}_m-\text{[OCHR}^3\text{CR}^4\text{H]}_n-\text{R}^5$, o $-\text{[OACO]}_m-\text{[O-(CH}_2)_4]_n-\text{R}^5$;

A es un grupo alquilenilo C₂₋₂₀, alquilenilo C₁₋₂₀, o mezclas de los mismos;

e es 1 ó 2;

m varía de 0 a 50;

n varía de 1 a 50;

R³ y R⁴ son independientemente H o alquilo C₁-C₂, con la condición de que por lo menos uno de entre R³ y R⁴ sea H; y

R⁵ es un grupo etilénicamente insaturado.

7. Compuesto según la reivindicación 6, en la que el peso molecular medio ponderado del compuesto de Fórmula (1b) oscila entre valores superiores a 20.000 y 1.000.000.

8. Compuesto según la reivindicación 6, en el que R¹ es un grupo lipófilo que contiene de 6 a 30, o de 6 a 28 átomos de carbono, preferentemente en el que R¹ es un grupo lipófilo seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, polibutadieno, etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-butadieno, copolímeros de propileno-butadieno y mezclas de los mismos.

9. Composición que comprende (a) un compuesto de Fórmula (1b), y sales del mismo según se define en la reivindicación 6; y (b) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polímeros maleinizados distintos de la Fórmula (1b), silanos, titanatos y circonatos.

10. Uso de un compuesto representado por la Fórmula (1b), y sales del mismo según la reivindicación 6, como agente de acoplamiento.