

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 793**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/30** (2006.01)

**C08J 3/22** (2006.01)

**D01F 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2008 E 08750031 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2147046**

54 Título: **Material sintético que contiene sulfato de bario**

30 Prioridad:

**04.05.2007 DE 102007021527**

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

**15.11.2013**

73 Titular/es:

**SACHTLEBEN CHEMIE GMBH (100.0%)  
DR. RUDOLF-SACHTLEBEN-STRASSE 4  
47198 DUISBURG, DE**

72 Inventor/es:

**FRITZEN, PETRA y  
GROTJE, SONJA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 429 793 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

Material sintético que contiene sulfato de bario

Objeto de la presente invención es un material sintético que contiene sulfato de bario, su preparación y su utilización.

5 En este caso, en el sentido de la invención, por material sintético se entiende un material cuyo componente base es un polímero o una mezcla de al menos dos polímeros.

Especialmente es objeto de la presente invención un material sintético que contiene sulfato de bario, cuyo componente base es un polímero parcialmente cristalino, la preparación de este material sintético y su utilización.

10 Las propiedades físicas de los polímeros parcialmente cristalinos tales como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamidas (PA) o polietilentereftalato (PET) se determinan esencialmente por su estructura cristalina. En la elaboración de polímeros parcialmente cristalinos, por ejemplo en el caso de la fundición inyectada, el comportamiento de la cristalización determina la productividad de la etapa del proceso. Para influir sobre el comportamiento de la cristalización de polímeros parcialmente cristalinos se emplean los denominados agentes de nucleación.

15 En el documento EP-A-215364 se dan a conocer como agentes de nucleación minerales inorgánicos inertes, óxidos metálicos inertes u otras sales metálicas inertes, por ejemplo cal, talco, mica, caolín, silicatos, aluminosilicatos, dióxido de titanio, óxido de circonio o sulfato de bario. Sin embargo, estos agentes de nucleación inorgánicos son poco efectivos y por ello se tienen que emplear en cantidades relativamente elevadas. El documento EP-A-215364 da a conocer, además, el empleo de sales alcalinas de ácidos orgánicos. Sin embargo, éstas tienen entre otros el inconveniente de que, condicionado por su carácter básico, frecuentemente tiene lugar una degradación del PET durante su preparación y elaboración. Aunque ciertamente PET de bajo peso molecular cristaliza mejor, muestra también propiedades mecánicas claramente peores.

20

El documento DE-A-3810423 da a conocer la utilización de sulfato de bario con tamaño de grano definido y superficie activada como agente de nucleación para polímeros parcialmente cristalinos. También en este caso se requiere el empleo de cantidades relativamente elevadas de 0,1 a 50% en peso de sulfato de bario.

25 Los polímeros conocidos del estado de la técnica contienen por lo tanto grandes cantidades de agentes de nucleación para conseguir un buen comportamiento de la cristalización. Esto tiene la desventaja de que, especialmente en el caso de sulfato de bario como agente de nucleación, el material sintético resulta muy pesado. Además, cantidades mayores de agente de nucleación son más difíciles de incorporar en el material sintético. Aparte de esto, cantidades mayores de agente de nucleación encarecen el material sintético.

30 Objeto de la presente invención es superar las desventajas del estado de la técnica.

Objeto especial de la presente invención es poner a disposición un material sintético, el cual con tan sólo un pequeño contenido de agente de nucleación, presenta en comparación con el material sintético sin cargar una temperatura de cristalización al enfriar a partir de la masa fundida, claramente incrementada.

Hasta el momento, aún no se conoce en el estado actual de la técnica un material de este tipo.

35 Sorprendentemente, se descubrió que ya muy pequeñas cantidades, por ejemplo menores a 0,1% en peso, de un sulfato de bario a escala nanométrica son suficientes para influir positivamente sobre el comportamiento de la nucleación del material sintético en base de polímeros parcialmente cristalinos, especialmente de termoplásticos, por ejemplo de polietileno (PE), polipropileno (PP), sulfuro de polifenileno (PPS), poliamida (PA 6, PA 66), poliétertercetona (PEEK), poliftalamida (PPA), poliétercetona (PEKK), polioximetileno (POM), polibutilentereftalato (PBT). En este caso, como materiales a escala nanométrica en el sentido de la invención se designan materiales cuyo tamaño de partículas se sitúa por debajo de 100 nm. De modo preferido conforme a la invención, los materiales sintéticos conformes a la invención contienen sulfato de bario con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 10 a 30 nm, medidos respectivamente según Debye-Scherrer. El material sintético que contiene sulfato de bario, conforme a la invención, tiene en comparación con el material sintético no cargado una temperatura de cristalización claramente superior al enfriar a partir de la masa fundida. Por el incremento de la temperatura de cristalización el material sintético, al enfriar a partir de la masa fundida, se solidifica antes, de manera que los tiempos de ciclo de los procesos de producción pueden ser acortados. También el grado de cristalinidad del material sintético conforme a la invención se incrementa claramente en comparación con el material sintético no cargado. Además de esto, el material sintético conforme a la invención se caracteriza por sus mejores propiedades físicas tales como transparencia, módulo-E y comportamiento de contracción.

40

45

50

En virtud del pequeño tamaño de partículas el sulfato de bario se puede añadir ya, ventajosamente, durante la polimerización del respectivo polímero. Por lo tanto, no se tiene que incorporar posteriormente en el material sintético, por ejemplo por extrusión.

En detalle, objeto de la presente invención es:

## ES 2 429 793 T3

- un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, siendo la proporción de sulfato de bario en el material plástico acabado 0,01 a 0,05% en peso;
- un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, teniendo el sulfato de bario un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 10 a 30 nm;
- 5 - un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, no estando el sulfato de bario modificado en superficie;
- un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, siendo el componente de base del material sintético un polímero parcialmente cristalino, preferentemente un termoplástico parcialmente cristalino;
- 10 - un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, tratándose en el caso del polímero parcialmente cristalino de polietileno (PE), polipropileno (PP), sulfuro de polifenileno (PPS), poliamida (PA 6, PA 66), poliéterétercetona (PEEK), poliftalamida (PPA), poliétercetona (PEKK), polioximetileno (POM) o polibutilentereftalato (PBT);
- un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, conteniendo el material sintético coadyuvantes de elaboración, preferentemente agentes de fluencia y/o de desmoldeo, agentes de carga y refuerzo, preferentemente talco y/o greda, fibras de vidrio, fibras orgánicas, pigmentos, preferentemente dióxido de titanio y/o hollín, agentes ignífugos, preferentemente compuestos halogenados y/o trióxido de antimonio y/o estabilizantes, preferentemente fosfitos de bajo peso molecular;
- 15 - una tanda patrón (masterbatch) para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica;
- una tanda patrón para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, conteniendo la tanda patrón sulfato de bario a escala nanométrica;
- una tanda patrón para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, conteniendo la tanda patrón 5 a 50% en peso de sulfato de bario a escala nanométrica, preferentemente 15 a 30% en peso de sulfato de bario a escala nanométrica;
- 20 - una tanda patrón para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, teniendo el sulfato de bario a escala nanométrica un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 10 hasta 30 nm;
- 25 - un procedimiento para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica;
- un procedimiento para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, añadiéndose ya el sulfato de bario a escala nanométrica durante la polimerización del polímero;
- 30 - un procedimiento para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, añadiéndose el sulfato de bario a escala nanométrica después de la polimerización del polímero;
- 35 - un procedimiento para la producción de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, utilizando una tanda patrón, conteniendo la tanda patrón sulfato de bario a escala nanométrica y que mediante extrusión de la masa fundida se diluye de tal modo que la proporción resultante de sulfato de bario a escala nanométrica en el material sintético se sitúa en 0,01 a 0,05% en peso;
- 40 - la utilización de sulfato de bario a escala nanométrica con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 10 a 30 nm para incrementar la temperatura de cristalización de los materiales sintéticos, medida al enfriar a partir de la masa fundida;
- 45 - la utilización de sulfato de bario a escala nanométrica con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 10 a 30 nm para incrementar el carácter cristalino de materiales sintéticos parcialmente cristalinos;
- la utilización de sulfato de bario a escala nanométrica con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 10 a 30 nm para mejorar las propiedades mecánicas de materiales sintéticos parcialmente cristalinos, por ejemplo de la transparencia, del módulo-E y/o del comportamiento de la contracción de los materiales sintéticos parcialmente cristalinos;
- 50

- la utilización de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica para la producción de láminas, cuerpos de moldeo, productos semiacabados o fibras;
- la utilización de un material sintético que contiene sulfato de bario a escala nanométrica en proceso de fundición inyectada para la reducción de los tiempos de ciclo;

5 La invención se ilustra más detalladamente por los ejemplos siguientes, sin ser limitada por ellos.

Ejemplo 1: Utilización de sulfato de bario para la producción de un material sintético en base de PA 6

Se utilizó un sulfato de bario a escala nanométrica que se caracteriza por una superficie específica de aproximadamente 60 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de partículas d<sub>50</sub> de aproximadamente 25 nm. Primeramente, utilizando un husillo de dispersión adecuado, se preparó una tanda patrón a partir del sulfato de bario anteriormente citado y un polímero bruto (poliamida 6, ultramida B2745). En la segunda etapa del procedimiento la tanda patrón se diluyó a los contenidos deseados de sulfato de bario de 0,01% en peso, 0,05% en peso y 0,10% en peso. El comportamiento de la cristalización de estos materiales sintéticos se determinó en comparación con el polímero bruto mediante DSC (Differential Scanning Caloremetry, calorimetría diferencial de barrido). Los resultados se han recopilado en las Figuras 1 y 2 y en la Tabla 1. En comparación con el polímero bruto, los materiales sintéticos cargados con sulfato de bario a escala nanométrica poseen una temperatura de cristalización incrementada en aproximadamente 18°C. Además, el carácter cristalino de los materiales sintéticos cargados es con el 41,4 a 44,5% claramente más elevado que el carácter cristalino del polímero bruto, que es 27,6%.

Figura 1: mediciones por DSC, curva de enfriamiento (tasa de enfriamiento 10 K/min)

Abcisas: (mW/mg), exo

20 Ordenadas: temperatura / °C

- (1) PA6 polímero bruto
- (2) PA6 + 0,01% en peso de sulfato de bario
- (3) PA6 + 0,05% en peso de sulfato de bario
- (4) PA6 + 0,10% en peso de sulfato de bario

25 Figura 2: mediciones por DSC, curva de calentamiento (después de enfriar con 10 K/min)

Abcisas: (mW/mg), exo

Ordenadas: temperatura / °C

- (1) PA6 polímero bruto
- (2) PA6 + 0,01% en peso de sulfato de bario
- 30 (3) PA6 + 0,05% en peso de sulfato de bario
- (4) PA6 + 0,10% en peso de sulfato de bario

Tabla 1: Resultados de las mediciones por DSC

Muestra	Grado de carga [% en peso]	TCC [°C]	Grado de cristalinidad [%]
PA6 polímero bruto	0,00	168,3	27,6
PA6 + sulfato de bario	0,01	186,4	41,4
PA6 + sulfato de bario	0,05	186,9	42,0
PA6 + sulfato de bario	0,05	186,9	44,5

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de un material sintético, cuyo componente base es un polímero o una mezcla de al menos dos polímeros, tratándose de un polímero parcialmente cristalino, preferentemente un termoplástico parcialmente cristalino, seleccionado de polietileno (PE), polipropileno (PP), sulfuro de polifenileno (PPS), poliamida (PA 6, PA 66), poliéterétercetona (PEEK), poliftalamida (PPA), poliétercetona (PEKK), polioximetileno (POM) o polibutilentereftalato (PBT), y que contiene sulfato de bario a escala nanométrica, **caracterizado porque** el sulfato de bario a escala nanométrica, el cual no está modificado en superficie y que posee un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 10 a 30 nm, se añade durante la polimerización del polímero o después de la polimerización del polímero en una cantidad tal, que la proporción de sulfato de bario a escala nanométrica en el material sintético acabado es 0,01 a 0,05% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se utiliza una tanda patrón que contiene sulfato de bario a escala nanométrica y que por extrusión de la masa fundida se diluye de tal modo que la proporción de sulfato de bario a escala nanométrica resultante en el material sintético se sitúa en 0,01 a 0,05% en peso.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** al material sintético se añaden coadyuvantes de elaboración, preferentemente agentes de fluencia y/o de desmoldeo, agentes de carga y de refuerzo, preferentemente talco y/o greda, fibras de vidrio, fibras orgánicas, pigmentos, preferentemente dióxido de titanio y/u hollín, agentes ignífugos, preferentemente compuestos halogenados y/o trióxido de antimonio y/o estabilizantes, preferentemente fosfitos de bajo peso molecular.
4. Utilización de un material sintético obtenido según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 para la producción de láminas, cuerpos de moldeo, productos semiacabados o fibras.
5. Utilización de un material sintético obtenido según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 en proceso de fundición inyectada para la reducción de los tiempos de ciclo.

Fig. 1

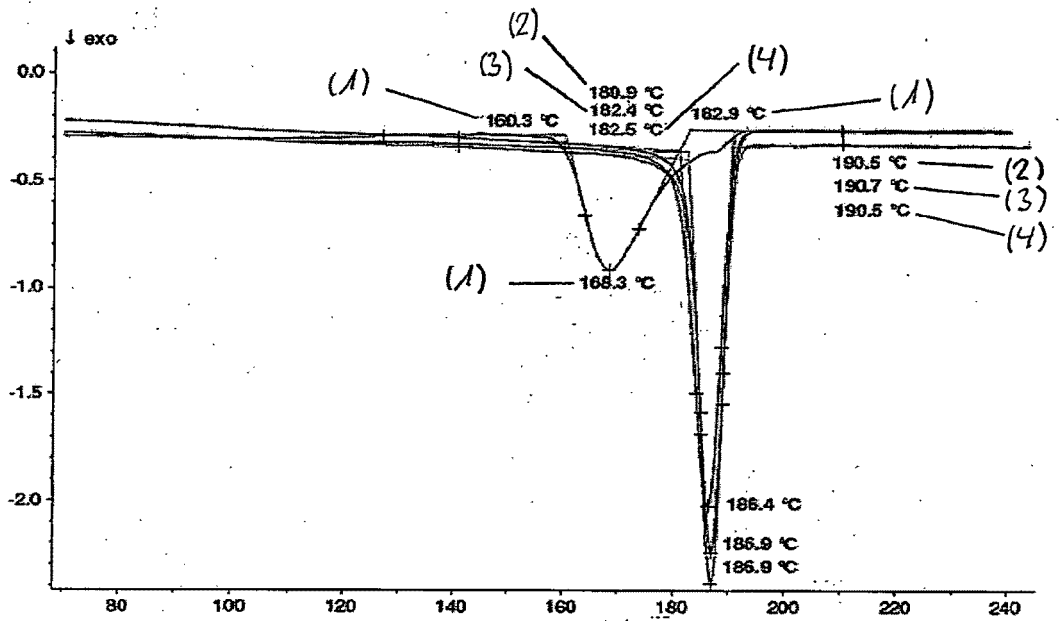


Fig. 2

