

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 701**

51 Int. Cl.:

C08K 3/30 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2009 E 09786033 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2307490**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una matriz polimérica termoplástica**

30 Prioridad:

30.07.2008 FR 0804335

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

04.03.2014

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA
(100.0%)**

**Av. Maria Coelho Aguiar 215 Bloco B - 1[deg]
andar Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP , BR**

72 Inventor/es:

**HIDEKI DI PETTA, DANIEL;
KRIVTZOFF LAGÜENS, KARLA;
BEDORE DOS SANTOS, LÉO RICARDO;
CORDEIRO BASTOS, TARCIS y
CANOVA, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 445 701 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de fabricación de una matriz polimérica termoplástica

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de matriz polimérica termoplástica por adición de una suspensión que contiene turmalina durante la polimerización de dicha matriz polimérica. La invención se refiere también a diferentes artículos obtenidos al dar forma a esta matriz polimérica, tal como hilos, fibras, filamentos, películas y artículos moldeados.

El solicitante ha puesto a punto un procedimiento de fabricación de una composición polimérica termoplástica por adición de una suspensión que contiene turmalina y eventualmente igualmente sulfato de bario durante la polimerización de dicha matriz polimérica.

El procedimiento de la invención permite obtener principalmente una dispersión y distribución muy buenas de la turmalina en el polímero termoplástico. Además, la introducción de la turmalina en la síntesis permite evitar la formación de aglomerados en la matriz polimérica, que genera ciertos problemas de degradaciones a lo largo de la fabricación del polímero y/o de su moldeado, principalmente en el área textil. En efecto, la introducción de la turmalina en la síntesis permite una buena dispersión de las partículas en la matriz lo que evita la obstrucción de los agujeros de la hilera y de los medios de filtración. Esto ocasionaba anteriormente un aumento de la presión de los paquetes de filtrado y la rotura de los hilos, fibras y/o filamentos obtenidos.

La turmalina, y el sulfato de bario presentan igualmente la ventaja de ser relativamente inertes y no reaccionar con la matriz polimérica. Así estos compuestos no causan problemas de degradación, de coloración, de amarilleo de los artículos obtenidos. La turmalina, y el sulfato de bario permiten igualmente satisfacer las propiedades buscadas a nivel de coste, de la facilidad de fabricación y de la introducción en matrices poliméricas, tales como las matrices termoplásticas. La turmalina, así como el sulfato de bario, presentan igualmente propiedades de absorción y de emisión en la región infrarroja, y permiten reducir la fricción entre las piezas de hilado y los hilos, sin aportar matificación a la composición polimérica.

La presente invención tiene por primer objetivo un procedimiento de fabricación de una composición a base de matriz polimérica termoplástica que contiene turmalina caracterizada porque se introduce antes o durante la polimerización de dicha matriz polimérica, una suspensión que contiene al menos este compuesto.

La presente invención se refiere también a una matriz polimérica termoplástica susceptible de obtenerse por el procedimiento descrito anteriormente.

Cuando se utilizan varios compuestos, los diferentes compuestos pueden introducirse en forma de una suspensión que contiene todos los compuestos, o en forma de varias suspensiones que contienen cada una un compuesto.

La matriz polimérica termoplástica puede elegirse entre el grupo que comprende: poliamidas; poliésteres; polivinílicos, cloruro de polivinilo; acetatos de polivinilo; alcoholes polivinílicos; polímeros acrílicos como los copolímeros PMMA, SAN, ABS; poliolefinas como polietileno, polipropileno y polibutileno; derivados celulósicos como acetato de celulosa, plásticos celulosa-éster; poliuretanos; sus copolímeros y/o mezclas.

Como polímero termoplástico, se prefiere principalmente las poliamidas, como la poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 11, poliamida 12; y los poliésteres, como el poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), sus copolímeros y/o sus mezclas.

Como polímeros preferidos de la invención, se pueden citar las poliamidas y copoliamidas semicristalinas o amorfas, como las poliamidas alifáticas, poliamidas semi-aromáticas y más generalmente, poliamidas lineales obtenidas por policondensación entre un diácido saturado alifático o aromático, y una diamina primaria saturada aromática o alifática, poliamidas obtenidas por condensación de una lactama, un aminoácido o poliamidas lineales obtenidas por condensación de una mezcla de estos diferentes monómeros. Más precisamente, estas copoliamidas pueden ser, por ejemplo, poliadipamida de hexametileno, poliftalamidas obtenidas a partir de ácido tereftálico y/o isoftálico, copoliamidas obtenidas a partir de ácido adípico, de hexametileno diamina o de caprolactama. Las composiciones son preferiblemente a base de poliamida 6, de poliamida 6.6, de mezclas y copolímeros a base de estas poliamidas. Puede tratarse en particular de un copolímero poliamida 6.6/6.

Según una variante particular de la invención, la matriz termoplástica puede comprender un polímero de tipo estrella, árbol, o dendrímero, principalmente los que comprenden cadenas macromoleculares ramificadas y llegado el caso cadenas macromoleculares lineales.

La matriz polimérica puede comprender igualmente aditivos generalmente utilizados en el campo, pudiendo ser, por ejemplo cargas de refuerzo o de relleno, agentes ignífugos, estabilizantes frente a los UV, al calor, pigmentos y lubricantes.

Se pueden utilizar numerosos procedimientos de polimerización de matrices poliméricas termoplásticas conocidos por el experto en la técnica según la presente invención. Estos procedimientos comprenden especificidades en función de la matriz polimérica que se desee obtener.

5 Dicha suspensión que comprende turmalina se introduce preferiblemente en el medio de polimerización antes de que la polimerización se haya iniciado propiamente dicho o cuando la polimerización ya ha empezado, principalmente cuando el polímero presenta un bajo grado de policondensación.

10 Para la fabricación de poliamida 66, la polimerización puede comprender según el procedimiento estándar una etapa de condensación de la sal N y una etapa de policondensación que comprende las fases siguientes: una fase de destilación bajo presión, una fase de descompresión, una fase de finalización y eventualmente una fase de extrusión o de moldeado. La suspensión que contiene turmalina se añade preferiblemente a lo largo de la fase de destilación bajo presión.

15 Para la fabricación de poliamida 6, la polimerización puede comprender una etapa de mezcla de caprolactama fundida con agua y eventualmente limitadores de cadenas, una etapa de calentamiento, eventualmente una etapa de aumento de la presión seguida de una etapa de descompresión, eventualmente una etapa de finalización a vacío, una etapa de extracción, y una etapa de secado. En el caso de poliamida 6, la suspensión que contiene turmalina se añade preferiblemente durante la etapa inicial de mezcla de la caprolactama fundida con agua y eventualmente limitadores de cadenas.

20 Para la fabricación de poliéster, la polimerización puede comprender una etapa de mezcla, una etapa de transesterificación o de esterificación, eventualmente una etapa de concentración, y una etapa de policondensación a vacío. En el caso del poliéster, la suspensión que contiene turmalina se añade preferiblemente antes o justo antes de la fase de policondensación.

25 La suspensión de la invención puede comprender, además de turmalina, sulfato de bario, agua y/o al menos un compuesto elegido entre el grupo que comprende: agentes tensioactivos, disolventes orgánicos y/o monómeros de matriz polimérica. Se prefiere principalmente una suspensión que comprende al menos turmalina, agua y un tensioactivo.

La suspensión se denomina suspensión acuosa cuando comprende en su mayoría agua. Una suspensión acuosa puede comprender igualmente uno o varios otros compuestos mencionados anteriormente. Se pueden utilizar igualmente suspensiones que no comprendan agua, sino otro líquido, como por ejemplo un disolvente orgánico y/o un monómero de matriz polimérica, como etilenglicol.

30 La suspensión puede comprender también agentes tensioactivos, como agentes tensioactivos aniónicos (polifosfatos, pirofosfatos, sulfonatos de alquilésteres, alquilsulfatos, sulfatos de alquilamidas, sales de ácidos grasos saturados o insaturados...), no iónicos (derivados polialcoxilados de alquilfenoles, de ácidos grasos, de aminas, de amidas de ácidos grasos, de amidoaminas, condensados de óxido de etileno o de propileno con etilendiamina, alquilpoliglucósidos...), anfóteros (alquilanfocetatos...) o zwitteriónicos (betaínas). Estos agentes pueden
35 representar de 0,05 a 1%, preferiblemente de 0,1 a 0,7%, más preferiblemente 0,2 a 0,5% en peso con respecto al peso total de la suspensión, antes de decantación. Se entiende por tensioactivo un compuesto que modifica la tensión superficial de la suspensión.

40 Dicha suspensión puede comprender igualmente disolventes orgánicos, como alcoholes alifáticos, aromáticos, éteres de glicol (metanol, etanol, propanol, isopropanol, propanodiol, etilenglicol, glicerol, bencilalcohol, butoxipropoxipropanol...). Estos disolventes pueden representar de 0,1 a 50% del peso de la suspensión.

45 A título de monómeros de matriz polimérica, se pueden citar por ejemplo la caprolactama, principalmente para la fabricación de poliamidas, o etilenglicol, principalmente para la fabricación de poliésteres. Estos monómeros pueden representar principalmente de 0,1 a 70% del peso de la suspensión, preferiblemente de 15 a 60%. Preferiblemente, los monómeros de matriz polimérica son los utilizados para la fabricación de la matriz polimérica durante la fase de polimerización.

La suspensión comprende, además de turmalina, preferiblemente agua y eventualmente caprolactama y/o un tensioactivo, más preferiblemente agua y un tensioactivo.

50 Para la fabricación de poliamida 6, se utiliza preferiblemente una suspensión acuosa que comprende turmalina y eventualmente caprolactama, y eventualmente un tensioactivo. Para la fabricación de poliamida 66, se utiliza preferiblemente una suspensión acuosa que comprende turmalina y eventualmente un tensioactivo.

Para la fabricación de poli(tereftalato de etileno), se utiliza preferiblemente una suspensión que comprende turmalina en etilenglicol y eventualmente un tensioactivo.

55 Según la invención, la turmalina y el sulfato de bario pueden estar en forma de partículas. Preferiblemente están todos en forma de partículas que consisten esencialmente en cristales de este compuesto, eventualmente recubiertos por al menos un compuesto mineral y/u orgánico.

Las partículas de turmalina y/o de sulfato de bario pueden presentar un diámetro medio (d50) inferior o igual a 2 µm, preferiblemente inferior o igual a 0,8 µm, más preferiblemente de 0,1 a 0,5 µm, particularmente un diámetro medio de aproximadamente 0,3 a 0,5 µm.

- 5 La suspensión puede comprender de 5 a 50% en peso de turmalina y eventualmente sulfato de bario, preferiblemente 10 a 40%, con respecto al peso total de la suspensión.

La proporción en peso de turmalina y eventualmente de sulfato de bario con respecto al peso total de la composición polimérica puede ser de 0,01 a 10%, preferiblemente de 0,05 a 7%, todavía más preferiblemente de 0,1 a 5%, particularmente de 0,2 a 3%.

Dicha suspensión puede fabricarse según un procedimiento que comprende al menos las siguientes etapas:

- 10 a) se pone en contacto al menos turmalina y eventualmente sulfato de bario con agua y/o al menos un compuesto elegido entre el grupo que comprende: agentes tensioactivos, disolventes orgánicos y/o monómeros de matriz polimérica;
- b) se agita la mezcla obtenida en la etapa a) con el fin de dispersar de manera homogénea la turmalina y eventualmente el sulfato de bario en agua; principalmente para reducir el tamaño de los aglomerados; y
- 15 c) se filtra la suspensión obtenida utilizando un filtro de poro de al menos 10 µm, preferiblemente de al menos 5 µm, preferiblemente de al menos 3 µm.

Se entiende por filtro de poro, un filtro que no deja pasar partículas que tengan un diámetro superior a un valor en µm. Por ejemplo, un filtro de poro de 1 µm no deja pasar partículas que tengan un diámetro superior a 1 µm.

Es posible principalmente diluir y/o dejar decantar la suspensión a lo largo del procedimiento de fabricación.

- 20 De una manera preferente, la suspensión se filtra varias veces en la etapa c), principalmente dejándola pasar a través de varios filtros colocados en serie y utilizando un bucle de recirculación. Se puede situar principalmente un filtro de 10 µm y un filtro de 5 µm en serie y hacer circular la suspensión en el bucle durante varias horas. Se pueden colocar así varios bucles de circulación, idénticos o diferentes, en serie.

- 25 La presencia de turmalina y de sulfato de bario en una matriz polimérica puede determinarse por diferentes métodos bien conocidos por el experto en la técnica, tal como un análisis termogravimérico (método de las cenizas), o por un análisis directo cualitativo de elementos, por ejemplo de bario, por espectroscopia de fluorescencia X; eventualmente seguido de una valoración elemental cuantitativa del elemento (por ejemplo bario) después de mineralización sulfonítrica por espectroscopia atómica, de manera a deducir la cantidad de compuesto. Igualmente es posible determinar cuantitativamente el elemento (por ejemplo bario) por microanálisis y/o proceder a una disolución de la
- 30 matriz polimérica en un disolvente, una filtración del aditivo y un análisis por difracción de rayos X.

La presente invención se refiere igualmente a la utilización de la composición a base de matriz termoplástica que contiene turmalina y eventualmente sulfato de bario para la fabricación de artículos, como hilos, fibras y/o filamentos, películas y artículos moldeados. Las composiciones pueden moldearse en forma de artículos directamente después de la polimerización, sin etapas intermedias de solidificación y de refundición. También pueden ponerse en forma de

35 gránulos, destinados a experimentar la refundición para tomar una forma definitiva posterior, por ejemplo para la fabricación de artículos moldeados o para la fabricación de hilos, fibra y/o filamentos.

Todos los procedimientos de hilado en fundido pueden ser utilizados principalmente haciendo pasar la composición de la invención a través de hileras que comprenden uno o varios orificios.

- 40 Para la fabricación de hilos multifilamentarios, se citan los procedimientos de hilado o hilado-estirado o hilado-estirado-texturación integrados o no, cualquiera que sea la velocidad de hilado. Se pueden producir hilos por hilado a alta velocidad, a velocidad de hilado superior o igual a 3000 m/min, preferiblemente superior o igual a 4000 m/min. Tales procedimientos se designan a menudo con los términos siguientes: POY (hilo parcialmente orientado por sus siglas en inglés), FOY (hilo completamente orientado por sus siglas en inglés), FEI (hilado estirado integrado por sus siglas en inglés), HOY (hilo altamente orientado por sus siglas en inglés con una velocidad superior a 5500 m/min).
- 45 Estos hilos pueden además ser texturizados, según el uso al cual están destinados. Los hilos obtenidos según estos procedimientos convienen más particularmente a la realización de superficies textiles, tejidas o tricotadas.

Según la invención, la matriz polimérica termoplástica puede ser utilizada para la fabricación de hilos multifilamentarios que tienen un título inferior o igual a 6 dtex/filamento, más preferiblemente inferior o igual a 1,5 dtex/filamento.

- 50 Para la fabricación de fibras, los filamentos se pueden reunir por ejemplo, en forma de mecha o capa, directamente después del hilado o retomándolos, estirar, texturizar o rizar y cortar. Las fibras obtenidas pueden utilizarse para la fabricación de no tejidos o de hilos de fibras. Las composiciones pueden ser utilizadas igualmente para la fabricación de flocado.

Los hilos, fibras y/o filamentos de la invención pueden sufrir diferentes tratamientos, como por ejemplo el estirado en una etapa continua o retomándolos, el depósito de ensimado, aceitado, entrelazado, texturización, rizado, estirado, el tratamiento térmico de fijación o de relajación, torcedura, retorcimiento, y/o el teñido. Por teñido, se citan en particular los procedimientos de tintura en baño o por chorro. Los teñidos preferidos son los teñidos ácidos, metalíferas o no metalíferas.

La presente invención se refiere también a un artículo obtenido al menos a partir de hilos, fibras y/o filamentos tal como se han definido anteriormente. Estos artículos pueden ser telas o superficies textiles, como superficies tejidas, tricotadas, no-tejidas o tapices. Estos artículos pueden ser por ejemplo moquetas, tapices, revestimientos de amueblamiento, revestimientos de superficie, canapés, cortinas, ropa de cama, colchones y almohadas, ropa y materiales textiles médicos.

La presente invención se refiere también a artículos obtenidos al dar forma a una composición de la invención según un procedimiento elegido entre el grupo que comprende un procedimiento de extrusión, como la extrusión de hojas y de películas, de moldeo, como el moldeo por compresión, de inyección, como el moldeo por inyección.

Así se pueden obtener películas según los procedimientos mencionados anteriormente utilizando una hilera plana. Preferiblemente, la matriz termoplástica está compuesta de poliamida, de poliéster o de poliolefina. Las películas obtenidas pueden sufrir una o diferentes etapas de tratamientos, tal como un estirado unidimensional o bidimensional, un tratamiento térmico de estabilización, un tratamiento antiestático o ensimado.

La presente invención se refiere también a una suspensión que contiene un compuesto silicato y/o sulfato de bario.

El término y/o incluye los significados y, o así como todas las otras combinaciones posibles de elementos conectados a este término.

Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a título indicativo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una suspensión de turmalina (pasta)

La preparación de la suspensión de turmalina al 39% se hizo de la siguiente manera:

Se preparó una solución de pirofosfato de sodio en agua, a una concentración de 0,18% en peso, mezclando 8,52 kg de agua desmineralizada y 15,3 g de pirofosfato de sodio. La mezcla se realizó bajo agitación durante 15 minutos a una velocidad de agitación de 1000 revoluciones por minuto, en una capacidad equipada con un dispersor de alta velocidad. Se añadieron 10 kg de turmalina en forma de polvo de manera a obtener 18,5 kg de suspensión al 54%. Después de terminar la adición, la suspensión se mantuvo bajo agitación (2000 revoluciones por minuto) durante 70 minutos. La suspensión se diluyó luego por adición de 7,1 kg de una solución acuosa al 0,18% en peso de pirofosfato de sodio, de manera a obtener una suspensión al 39%. La suspensión al 39% se transfirió luego a un recipiente de decantación (20°C) de una altura de decantación de 16 cm, donde se mantuvo durante 68 horas.

Ejemplo 2: PA 66 que comprende turmalina introducida en el polimerización

Se fabricó un copolímero a base de poliamida 66 a partir de 1395,9 kg de una solución acuosa de una sal de adipato de hexametileno-diamina (sal N) a la que se añadieron principalmente 30,2 kg de caprolactama en solución acuosa:

La poliamida se fabricó según un procedimiento clásico que comprende una etapa de concentración de la solución en el evaporador y una etapa de policondensación en un reactor autoclave no agitado, que comprende las siguientes fases:

- una fase de destilación bajo presión, bajo un palier en presión de 18,5 bares,
- una fase descompresión de 18,5 bares a 1 bar con una temperatura final de al menos 264°C.
- una fase de extrusión bajo una presión de nitrógeno de 5,5 bares.

A lo largo de la fase de destilación bajo presión después de 10 min se añadieron los 12,5 kg de la suspensión acuosa de turmalina preparada en el ejemplo 1, luego la suspensión acuosa de TiO₂ al 20%. Se obtuvo un copolímero a base de PA66 que comprendía 2,5% en peso de restos de la poliamida 6.

El polímero obtenido se analizó por los métodos habituales y sus características fueron:

- Viscosidad relativa = 44 (a 8,4% en ácido fórmico al 90% a 25°C)
- Grupos terminales aminas = 42,7 meq/kg
- Grupos terminales carboxílicos = 78,5 kg meq/kg

- Turmalina = 0,2% (medido por la tasa de cenizas)

Ejemplo 3: Extrusión de PA 66 con turmalina introducida en polimerización

La poliamida obtenida en el ejemplo 2, que tenía una composición en masa final de 98,3% de poliamida, 1,5% de TiO₂ y 0,2% de turmalina, se refundió en una extrusora monohusillo y se extruyó a 290°C, a través de un elemento de filtración. El elemento de filtración estaba compuesto de un reps de superficie de 2 cm² y de tamaño de poro 18 micras, comercializado por la sociedad Açoplast bajo la referencia Y-610.

Ejemplo comparativo 4: Extrusión de PA 66 con adición de turmalina via mezcla madre (masterbatch)

Una poliamida PA 66 que contenía 1,5% de TiO₂ producida según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 2 se mezcló en una mezcla madre (masterbatch) de turmalina (20% de turmalina en la misma poliamida 66), según una proporción en masa de 99% de PA66 y 1% de mezcla madre (masterbatch) de turmalina, de manera a que la composición en masa final fuera de 98,3% de poliamida 66, 1,5% de TiO₂ y 0,2% de turmalina. La mezcla se refundió luego en una extrusora monohusillo y se extruyó en las mismas condiciones que las del ejemplo 3.

Se determinó un índice de filtrabilidad F de las composiciones de poliamida 66 de los ejemplos 3 y 4 comparativos a través del paquete de hilado, calculado como sigue a partir de parámetros medidos (principalmente la presión del paquete):

$$F = (P_f - P_i) / (M_t \cdot P_i)$$

Con:

-P_i es la presión del paquete inicial (bares)

-P_f es la presión del paquete final (bares)

-M_t es la masa total de composición extruída

El índice de filtrabilidad y los parámetros medidos para las composiciones de los ejemplos 3 y 4 comparativos se reúnen en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

	Ejemplo comparativo 4 (1,5% TiO ₂ y 0,2% de turmalina)	Ejemplo comparativo 3 (1,5% TiO ₂ y 0,2% de turmalina)
P _i (bares)	46,5	33,21
P _f -P _i (bares)	136,95	13,28
M _t (kg)	2,43	2,79
Índice de filtrabilidad (kg-1)	1,21	0,14

Se observa así una filtrabilidad de la composición mucho mejor con la composición según la invención, en la que la turmalina ha sido introducida en el procedimiento de polimerización, con respecto a las composiciones en las cuales la turmalina ha sido introducida por mezcla con la matriz poliamida.

Esta mejor filtrabilidad permite aumentar la duración de vida de los filtros, y mejorar el procedimiento de hilado, limitando los aumentos de presión del paquete de hilado, y las roturas de los filamentos/fibras/hilos obtenidos.

Ejemplo 5: Preparación de una suspensión de sulfato de bario (pasta)

La suspensión se preparó por mezcla de 2,13 kg de sulfato de bario en forma de polvo y de 8,52 kg de la solución de pirofosfato de sodio en agua con una concentración de 0,18% en peso tal como se preparó en el ejemplo 1. La mezcla se mantuvo bajo agitación (1500 revoluciones por minuto) durante 3 horas.

Ejemplo 6: Preparación de una suspensión de turmalina y de sulfato de bario (pasta)

La suspensión de turmalina del ejemplo 1 se diluyó al 20% con ayuda de una solución de pirofosfato de sodio en agua a una concentración de 0,18% en peso tal como se preparó en el ejemplo 1.

La suspensión se preparó mezclando 20 kg de esta suspensión al 20% y 40 kg de la suspensión de sulfato de bario del ejemplo 5. La mezcla se mantuvo bajo agitación (1500 revoluciones por minuto) durante 3 horas.

Ejemplo 7: Preparación de una suspensión de turmalina y de dióxido de titanio (pasta)

La suspensión de turmalina del ejemplo 1 se diluyó al 20% con ayuda de una solución de pirofosfato de sodio en agua a una concentración de 0,18% en peso tal como se preparó en el ejemplo 1.

- 5 La suspensión se preparó mezclando 5 kg de esta suspensión al 20% y 75 kg de la suspensión acuosa de dióxido de titanio al 20%. La mezcla se mantuvo bajo agitación (1500 revoluciones por minuto) durante 3 horas.

Ejemplo 8: Preparación de una suspensión de turmalina, de sulfato de bario y de dióxido de titanio (pasta)

La suspensión de turmalina del ejemplo 1 se diluyó al 20% con ayuda de una solución de pirofosfato de sodio en agua a una concentración de 0,18% en peso tal como se preparó en el ejemplo 1.

- 10 La suspensión se preparó mezclando 60 kg de esta suspensión al 20%, 15 kg de la suspensión de sulfato de bario del ejemplo 5, y 15 kg de una suspensión acuosa de dióxido de titanio al 20%. La mezcla se mantuvo bajo agitación (1500 revoluciones por minuto) durante 3 horas.

Ejemplo 9: PA 66 que comprende turmalina introducida en la polimerización

- 15 Se fabricó un copolímero a base de poliamida 66 como en el ejemplo 2, salvo que se introdujo, después de al menos 10 min de destilación bajo presión, la suspensión del ejemplo 7; en lugar de la suspensión del ejemplo 1 y de la suspensión de dióxido de titanio.

Se obtuvo una poliamida que comprendía 1,5% de dióxido de titanio y 0,1% de turmalina.

Ejemplo 10 a 12: PA 66 que comprende turmalina y sulfato de bario introducidos en la polimerización

Se fabricó un copolímero a base de poliamida 66 como en el ejemplo 2, salvo que se introdujo, después de al menos 10 min de destilación bajo presión, en lugar de la suspensión del ejemplo 1 y de la suspensión de dióxido de titanio:

- 20 - ejemplo 10: la suspensión del ejemplo 5, la suspensión del ejemplo 1 y la suspensión acuosa de dióxido de titanio al 20%. Se obtuvo una poliamida que comprendía 1,7% de dióxido de titanio, 1% de turmalina y 0,3% de sulfato de bario.
- ejemplo 11: la suspensión del ejemplo 6 y la suspensión acuosa de dióxido de titanio al 20%. Se obtuvo una poliamida que comprendía 1,5% de dióxido de titanio, 0,4% de turmalina y 0,8% de sulfato de bario.
- 25 - ejemplo 12: la suspensión del ejemplo 8. Se obtuvo una poliamida que comprendía 0,3% de dióxido de titanio, 1,2% de turmalina y 0,3% de sulfato de bario.

Ejemplo 13: PA 66 que comprende turmalina introducida en la polimerización y sulfato de bario introducido en la extrusión

- 30 Se fabricó un copolímero a base de poliamida 66 como en el ejemplo 2, salvo que se introdujo, después de al menos 10 min de destilación bajo presión, la suspensión del ejemplo 7; en lugar de la suspensión del ejemplo 1 y de la suspensión de dióxido de titanio.

- 35 La poliamida obtenida se mezcló en una mezcla madre (masterbatch) de sulfato de bario (40% de sulfato de bario y 60% de poliamida 66), de manera que la composición en masa final fuera de 1,5% de TiO_2 , 0,1% de turmalina y 0,8% de sulfato de bario. La mezcla se refundió luego en una extrusora monohusillo y se extruyó en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

Ejemplo 14: PA 66 que comprende turmalina introducida en la polimerización y sulfato de bario introducido en la extrusión

Se fabricó un copolímero a base de poliamida 66 como en el ejemplo 2.

- 40 La poliamida obtenida se mezcló en una mezcla madre (masterbatch) de sulfato de bario (40% de sulfato de bario y 60% de poliamida 66), de manera que la composición en masa final fuera de 0,4% de TiO_2 , 0,7% de turmalina y 1,5% de sulfato de bario. La mezcla se refundió luego en una extrusora monohusillo y se extruyó en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una composición a base de matriz polimérica termoplástica que contiene turmalina, caracterizado porque se introduce antes o durante la polimerización de dicha matriz polimérica una suspensión que contiene turmalina.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión contiene igualmente sulfato de bario.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la matriz polimérica termoplástica se elige entre el grupo que comprende: poliamidas; poliésteres; polivinílicos, cloruros de polivinilo; acetatos de polivinilo; alcoholes polivinílicos; polímeros acrílicos como los copolímeros PMMA, SAN, ABS; poliolefinas como polietileno, polipropileno y polibutileno; derivados celulósicos como acetato de celulosa, plásticos celulosa-éster; poliuretanos; sus copolímeros y/o mezclas.
- 10 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la matriz polimérica termoplástica se elige entre el grupo que comprende: poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 11, poliamida 12; poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), sus copolímeros y/o sus mezclas.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la polimerización de la poliamida 66 comprende una etapa de concentración de la sal N(-) y una etapa de policondensación que comprende las siguientes fases: una fase de destilación bajo presión, una fase de descompresión, una fase de finalización y eventualmente una fase de extrusión o de moldeo; añadiéndose dicha suspensión a lo largo de la fase de destilación.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el procedimiento de polimerización de la poliamida 6 comprende una etapa de mezcla de caprolactama fundida con agua y eventualmente limitadores de cadena, una etapa de calentamiento, eventualmente una etapa de aumento de la presión seguida de una etapa de descompresión, eventualmente una etapa de finalización a vacío, una etapa de extracción, y una etapa de secado; añadiéndose dicha suspensión a la etapa inicial de mezcla de caprolactama fundida con agua y eventualmente limitadores de cadena.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el procedimiento de polimerización de poliéster comprende una etapa de mezcla, una etapa de transesterificación o de esterificación, eventualmente una etapa de concentración, y una etapa de policondensación a vacío; añadiéndose dicha suspensión antes o justo antes de la fase de policondensación.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión comprende, además de la turmalina, agua y/o al menos un compuesto elegido entre el grupo que comprende: agentes tensioactivos, disolventes orgánicos y/o monómeros de matriz polimérica.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión comprende agua y eventualmente caprolactama y/o un tensioactivo.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión comprende al menos, además de la turmalina, agua y un agente tensioactivo.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión comprende agua y/o caprolactama.
- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la turmalina está en forma de partículas que consisten en cristales de turmalina, eventualmente recubiertos por al menos un compuesto mineral y/u orgánico.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque las partículas presentan un diámetro medio (d50) inferior o igual a 2 µm, preferiblemente inferior o igual a 0,8 µm.
- 45 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la suspensión comprende de 5 a 50% en peso de turmalina, preferiblemente de 10 a 40%, con respecto al peso total de la suspensión.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición a base de matriz polimérica termoplástica comprende de 0,01 a 10% en peso de turmalina.
- 50 16. Composición a base de matriz polimérica termoplástica que contiene turmalina susceptible de ser obtenida por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

17. Utilización de la composición a base de matriz polimérica termoplástica que contiene turmalina obtenida por el procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la fabricación de artículos, tales como hilos, fibras y/o filamentos, películas y artículos moldeados.