

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 513 829**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2009 E 09176445 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2325245**

54 Título: **Carga mineral natural modificada con ácido para inicializar la beta-nucleación del polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2014

73 Titular/es:
OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:
KNERR, MICHAEL;
BURI, MATTHIAS y
GANE, PATRICK A. C.

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 513 829 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

Carga mineral natural modificada con ácido para inicializar la beta-nucleación del polipropileno

La presente invención se refiere a una composición para la beta-nucleación del polipropileno, y a un proceso para la preparación de la composición.

5 Típicamente, cuando se enfría un fundido de polipropileno, éste se cristaliza en la alfa-modificación monoclinica. Además de esta alfa-modificación, el polipropileno, no obstante, puede también cristalizarse en la beta-modificación hexagonal y en la gamma-modificación ortorrómbica. La beta-modificación está caracterizada por propiedades mecánicas mejoradas, en particular fuerza mejorada hacia el impacto y resistencia mejorada al agrietamiento por tensión.

10 La cristalización en la beta-modificación se logra por la adición de agentes de beta-nucleación específicos, tales como los pigmentos de quinacridona, que se desvelan en el documento EP 0 177 961 A2. Una clase adicional bien conocida de los agentes de beta-nucleación son las sales del Grupo 2 de la IUPAC de los ácidos orgánicos dibásicos.

15 El documento US-A-5.231.126 describe la beta-nucleación que puede lograrse por el mezclado del polipropileno isotáctico con un agente de beta-nucleación de dos componentes que consiste en una mezcla de un ácido dibásico con un óxido, hidróxido o sal ácida de un metal del Grupo 2 de la IUPAC. Los ejemplos adecuados de ácidos dibásicos son el ácido pimélico, ácido azelaico, ácido o-ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico, y similares. Los óxidos, hidróxidos o sales de ácido adecuados de los metales del Grupo 2 de la IUPAC son compuestos que comprenden magnesio, calcio, estroncio o bario, en particular carbonato de calcio u otros carbonatos. Un
20 inconveniente del agente de beta-nucleación de dos componentes, desvelado en esta técnica anterior, no obstante, es la reproducibilidad insuficiente del efecto logrado, ya que el mezclado en forma fundida del agente de beta-nucleación de dos componentes con el polipropileno puede conducir a resultados variantes, debido a la influencia de parámetros tales como la temperatura de fusión, las condiciones de esfuerzo cortante, el tiempo de composición, etc.

25 En consecuencia, se han realizado esfuerzos para preparar sistemas más fiables para lograr la beta-nucleación, basados en los ácidos orgánicos dibásicos y los compuestos de metales del Grupo 2 de la IUPAC.

La Patente Europea EP 0 682 066 A1 describe tal intento para lograr una modificación más fiable. Este documento describe que pueden lograrse mejoras por el empleo de un agente de beta-nucleación de un componente, producido al hacer reaccionar 1 mol de ácido dicarboxílico con 1 mol de carbonato de calcio en una solución acuosa que
30 contiene etanol, de 60 a 80 °C. Esta reacción produce la sal de calcio del ácido dicarboxílico que se obtiene en forma de un precipitado fino que puede aislarse mediante filtración. Después de esto, se seca el producto y puede utilizarse como un agente de beta-nucleación.

35 El inconveniente de este agente de beta-nucleación de un componente, específicamente la sal de calcio del ácido dicarboxílico es, por una parte, la presencia de 1 mol de agua de cristalización en el precipitado obtenido, lo cual disminuye el efecto de la beta-nucleación. La eliminación de esta agua de cristalización solo puede lograrse en condiciones severas que, no obstante, incrementan el coste del aditivo, ya que se requieren etapas de calentamiento adicionales. Un inconveniente adicional es el hecho de que el agente de beta-nucleación de un componente se obtiene en forma de un precipitado fino, lo cual da origen a problemas durante la filtración. En particular, los precipitados finos son inconvenientes importantes cuando se considera la elevación de la escala de la síntesis, ya
40 que los precipitados finos conducirán a una disminución drástica de la eficacia de filtración.

W.L. Cheung *et al.*, Journal of Vinyl & Additive Technology, Junio 1997, Vol. 3, pp. 151-156, desvelan el uso de pimelato de sodio y pimelato de calcio como un agente de beta-nucleación para el polipropileno.

J. Varga *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, 1999, pp. 2357-2368, desvelan el uso de sales de calcio del ácido subérico y ácido pimélico como un agente de beta-nucleación para el polipropileno.

45 X. Li *et al.*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 2002, pp. 633-638, desvelan el uso de un número de diferentes dicarboxilatos de calcio como un agente de beta-nucleación para el polipropileno.

Se ha tomado además en cuenta que los ácidos orgánicos dibásicos son materias primas más bien costosas, de modo que sería ventajoso reducir la cantidad de ácido orgánico dibásico requerido para la nucleación.

Es también conocido proporcionar las sales de los ácido dicarboxílicos sobre un soporte sólido.

50 La Patente Europea EP 1 939 167 A1 describe un agente de beta-nucleación para el polipropileno, en el que una

capa superficial de una sal de dicarboxilato tal como el pimelato de calcio se proporciona sobre la superficie de un soporte de compuesto metálico del Grupo 2 de la IUPAC, tal como carbonato de calcio. El agente de beta-nucleación se obtiene mediante el tratamiento térmico y la reacción en estado sólido entre el soporte sólido en partículas y el ácido dicarboxílico, en ausencia de disolventes u otros medios de reacción líquidos. Después de la reacción en estado sólido, el agente de beta-nucleación puede someterse a etapas post-tratamiento adicionales tales como un tratamiento de molienda.

El documento EP 1 746 128 A1 describe un polipropileno heterofásico que comprende una carga mineral y un agente de beta-nucleación. La carga mineral puede estar recubierta con el agente de beta-nucleación.

Aunque el polipropileno beta-nucleado posee alta resistencia al impacto y firmeza, el límite elástico y rigidez, son menores que los del polipropileno no nucleado o alta-nucleado. Para mejorar la rigidez del polipropileno beta-nucleado, es conocido agregar cargas inorgánicas específicas de tamaño nanométrico ("nano-cargas").

K. Mai *et al.*, *European Polymer Journal*, 44 (2008), pp. 1955-1961, describen un agente de beta-nucleación que se ha preparado haciendo reaccionar ácido pimélico con carbonato de calcio de tamaño nanométrico con un diámetro de partícula entre 40 y 60 nm. Un proceso muy similar se describe por K. Mai *et al.* en *Polymer*, 49 (2008), pp. 5137-5145.

Sin embargo, la preparación de los agentes de beta-nucleación de tamaño nanométrico puede requerir etapas de molienda adicionales, con lo cual se deteriora la eficacia de energía del proceso de preparación. Además, si se prepara mediante un proceso de precipitación, es algunas veces difícil ajustar todos los parámetros del proceso tal que se obtenga un tamaño de partícula promedio en el intervalo nanométrico bajo.

Considerando las declaraciones proporcionadas anteriormente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición que sea un agente eficaz de beta-nucleación incluso a bajas cantidades, que pueda obtenerse mediante un proceso simple y eficaz en energía, pero que todavía mantenga la rigidez del polipropileno beta-nucleado a un alto nivel.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, el objeto se resuelve por la provisión de una composición para la beta-nucleación del polipropileno, que comprende

(a) un soporte sólido de mineral en partículas, que comprende un compuesto de un metal del Grupo 2 de la IUPAC, y
(b) sobre la superficie del soporte sólido de mineral en partículas

(b1) una sal de un ácido dicarboxílico, en el que el ácido dicarboxílico tiene de 7 a 10 átomos de carbono, y
(b2) un agente de dispersión y/o de molienda.

Como se describirá más adelante, con mayor detalle, el agente de dispersión y/o de molienda puede ser adsorbido sobre la superficie del soporte sólido en partículas, durante una etapa de molienda y/o de dispersión. Se ha constatado en la presente invención que, aunque una parte de la superficie del soporte sólido está ya bloqueada u ocupada por el agente de dispersión y/o de molienda, la parte remanente de la superficie está todavía accesible a la sal de ácido dicarboxílico, y ambos componentes proporcionados conjuntamente sobre la superficie del soporte sólido dan como resultado un agente de beta-nucleación eficaz incluso a cantidades bajas, manteniendo todavía la rigidez del polipropileno beta-nucleado a un alto nivel.

El término "mineral" se refiere a cualquier sólido de origen natural.

Como se describirá con mayor detalle más adelante, la composición de la presente invención para la beta-nucleación del polipropileno se prepara preferentemente mediante la reacción del soporte sólido de mineral en partículas, con el ácido dicarboxílico para proporcionar la sal correspondiente del ácido dicarboxílico sobre la superficie del soporte sólido. De este modo, se prefiere que el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC que está presente en el soporte sólido en partículas tenga al menos cierta reactividad hacia el ácido dicarboxílico, incluso en presencia de un agente de molienda y/o de dispersión, que es preferentemente soluble en agua, para proporcionar así la sal de ácido dicarboxílico sobre su superficie. Preferentemente, el presente agente de molienda y/o de dispersión mejora aún la reactividad entre el ácido dicarboxílico y el compuesto metálico del Grupo 2 de la IUPAC por dispersión y humectación mejoradas de la superficie del soporte.

El compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC es un carbonato, y se selecciona de carbonato de calcio, carbonato de calcio-magnesio, o cualquier mezcla de los mismos.

El carbonato de calcio es carbonato de calcio molido natural (GCC). Cuando se utiliza GCC (CAS 1317-65-3), puede mejorarse la huella de carbono del producto. El carbonato de calcio molido natural GCC se selecciona de mármol, piedra caliza, tiza o mezclas de los mismos.

El mineral de carbonato de calcio-magnesio natural dolomita.

Preferentemente, contiene al menos 95 % en peso, más preferentemente más del 98 % en peso de carbonato de calcio. GCC se conoce bien por los expertos en la materia y está disponible en el mercado, por ejemplo de Omya.

5 Se prefiere que el soporte sólido de mineral en partículas comprenda el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC, tal como carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio, en una cantidad de al menos 50 % en peso, más preferentemente al menos 70 % en peso, aún más preferentemente al menos 90 % en peso. Es también posible que el soporte sólido de mineral en partículas consista en el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC.

10 Preferentemente, el soporte sólido en partículas tiene un tamaño medio de partícula d_{50} de 0,5 μm a 7 μm , más preferentemente de 0,7 μm a 5 μm , aún más preferentemente de 0,8 μm a 2 μm , por ejemplo 1,5 μm . Además preferentemente, el corte superior expresado como d_{98} es $< 10 \mu\text{m}$, más preferentemente $< 7 \mu\text{m}$, y/o la superficie específica (BET) está entre 1 y 5 m^2/g , más preferentemente 2,0 a 4,5 m^2/g . Muy preferentemente, el corte superior (d_{98}) es $< 7 \mu\text{m}$, el tamaño medio de partícula de d_{50} es de 1 a 2 μm y el área superficial específica es de 2,5 a 4,0 m^2/g .

15 En particular, si el tamaño medio de partícula es pequeño, tal como de 5 μm o menor, o incluso de 2 μm o menor, la transparencia óptica del material de polipropileno al cual se agrega la composición de beta-nucleación de la presente invención, puede mejorarse ya que los efectos de dispersión de luz se suprimen en gran medida debido al tamaño pequeño de partícula.

20 Preferentemente, el material sólido de mineral en partículas tiene un área superficial específica de 1 m^2/g a 5 m^2/g , más preferentemente de 2,0 m^2/g a 4,5 m^2/g , medida utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277.

Como se definió anteriormente, la composición de la presente invención comprende sobre la superficie del soporte sólido en partículas, una sal de un ácido dicarboxílico, en el que el ácido dicarboxílico tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

25 Preferentemente, la sal del ácido dicarboxílico es una sal metálica de Grupo 2 de la IUPAC, más preferentemente una sal seleccionada de una sal de calcio, una sal de magnesio, una sal de estroncio, o una mezcla de las mismas.

30 En una realización preferida, el metal del Grupo 2 de la IUPAC de la sal del ácido dicarboxílico corresponde al metal del Grupo 2 de la IUPAC del soporte sólido en partículas. Como un ejemplo, si el soporte sólido de mineral en partículas comprende carbonato de calcio, se prefiere que una sal de calcio del ácido dicarboxílico, por ejemplo pimelato de calcio, se proporcione sobre la superficie del soporte sólido, pero puede ser también diferente, si está en uso una mezcla de diferentes sólidos en partículas o dolomita.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico se selecciona de ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o cualquier mezcla de los mismos.

35 Preferentemente, la sal del ácido dicarboxílico está presente en una cantidad de 0,05 % en peso a 10 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, aún más preferentemente 0,25 a 2 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido en partículas. Preferentemente, la sal del ácido dicarboxílico está presente en una cantidad de 0,15 mg/m^2 del soporte sólido hasta 30 mg/m^2 del soporte sólido, más preferentemente de 0,75 mg/m^2 a 6 mg/m^2 del soporte sólido, por ejemplo de 2 a 4 mg/m^2 del soporte sólido.

40 En la presente invención, no es necesario que todas las moléculas de ácido dicarboxílico puestas en contacto con la superficie del soporte sólido mineral experimenten una reacción química a la sal correspondiente. De este modo, el soporte sólido de mineral en partículas puede comprender además sobre su superficie, moléculas libres de ácido dicarboxílico. La proporción molar de la sal del ácido dicarboxílico y el ácido dicarboxílico libre, correspondiente, puede ser de al menos 1:2, más preferentemente al menos 1:1, aún más preferentemente al menos 4:1, aún más preferentemente al menos 9:1.

45 El término "ácido dicarboxílico libre" se refiere a un ácido dicarboxílico que está todavía protonado, es decir, que no ha formado una sal. De este modo, la proporción molar de la sal del ácido dicarboxílico y el ácido dicarboxílico libre correspondiente indica a qué grado el ácido dicarboxílico ha reaccionado con el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC del soporte sólido.

Como se definió anteriormente, la composición de la presente invención comprende sobre la superficie del soporte sólido de mineral en partículas un agente de dispersión y/o de molienda.

50 En general, los agentes de dispersión y/o de molienda que pueden utilizarse en un proceso de molienda de

materiales inorgánicos tales como cargas minerales, son conocidos para la persona experta. Tales agentes de dispersión y/o de molienda soportan la molienda de las partículas inorgánicas al reducir la viscosidad de la suspensión, y con esto incrementan la movilidad y la longitud de trayectoria libre de las partículas que van a molerse y las esferas de molienda. Ya que estos agentes de dispersión y/o de molienda se adsorben sobre la superficie de las partículas recién molidas, éstos pueden también prevenir o al menos reducir de manera significativa la re-aglomeración.

Preferentemente, el agente de dispersión y/o de molienda es soluble en agua.

En el contexto de la presente invención, el agente de molienda y/o de dispersión puede seleccionarse de un agente para la molienda húmeda, un agente para la molienda en seco, o una mezcla de éstos.

Es conocido comúnmente para la persona experta en la técnica que existen dos tipos generales de procesos de molienda para partículas inorgánicas tales como cargas minerales, es decir un proceso de molienda húmeda (es decir, molienda llevada a cabo en un medio de molienda líquido) y un proceso de molienda en seco. Además, la persona experta sabe que existen agentes de dispersión y/o de molienda preferidos para cada uno de estos métodos de molienda.

En una realización preferida de la presente invención, el agente de dispersión y/o de molienda que está presente sobre la superficie del soporte sólido en partículas se selecciona de un homo- o copolímero de un ácido carboxílico o una sal de ácido carboxílico (por ejemplo, un homo- o copolímero que tiene unidades monoméricas derivadas de un ácido carboxílico o una sal del mismo), tal como homo y co-poliacrilato; glicoles; poliglicoles; polialquilenglicoles; azúcares tales como sacarosa y/o sorbitol; alcanolaminas; o mezclas de los mismos.

Los homo o copolímeros del ácido carboxílico o la sal de ácido carboxílico se basan preferentemente en unidades monoméricas derivadas de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, acrilamida o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico tales como los disponibles de BASF, Ludwigshafen, Allied Colloids, Gran Bretaña o COATEX, Francia. El peso molecular promedio en peso P_m de tales productos está preferentemente en el intervalo de 200 a 15000; se prefiere especialmente un P_m de 3000 a 7000. La polidispersión se prefiere entre 1,2 y 5, más preferida entre 2,0 y 3,5. Los polímeros y/o copolímeros pueden neutralizarse con cationes monovalentes y/o polivalentes, o éstos pueden tener grupos ácidos libres. Los cationes monovalentes adecuados incluyen por ejemplo sodio, litio, potasio y/o amonio. Los cationes polivalentes preferidos incluyen por ejemplo cationes divalentes tales como los cationes calcio, magnesio, estroncio o trivalentes tales como aluminio. También pueden usarse agentes de dispersión y/o de molienda tales como los polifosfatos de sodio o el citrato de sodio, ya sea solos o en combinación con otros.

Especialmente en la molienda en seco, los agentes de dispersión y/o de molienda pueden seleccionarse del grupo que comprende glicoles, poliglicoles, polialquilenglicoles, azúcares tales como sacarosa y/o sorbitol, o alcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), o cualquier mezcla de los mismos.

Preferentemente, el agente de dispersión y/o de molienda está presente en una cantidad de 0,01 % en peso a 2 % en peso, más preferentemente de 0,05 a 1,0 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido en partículas. Para la molienda en seco, una cantidad preferida puede ser de 0,05 % en peso a 0,5 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido en partículas. Para la molienda húmeda, una cantidad preferida puede ser de 0,1 % en peso a 1,0 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido en partículas.

Como se describirá más adelante con mayor detalle cuando se analiza el proceso de la presente invención, se prefiere que el ácido dicarboxílico que reacciona con el soporte sólido de mineral en partículas, se agregue durante la molienda final.

Preferentemente, la composición de la presente invención tiene un tamaño medio de partícula de d_{50} de 0,5 μm a 7 μm , más preferentemente de 0,7 μm a 5 μm , aún más preferentemente de 0,8 μm a 2 μm , por ejemplo 1,5 μm . Además preferentemente, el corte superior, expresado como d_{98} , es < 10 μm , más preferentemente < 7 μm , y/o la superficie específica (BET) está entre 1 y 5 m^2/g , más preferentemente de 2,0 a 4,5 m^2/g . Muy preferentemente, el corte superior (d_{98}) es < 7 μm , el tamaño medio de partícula d_{50} es de 1 a 2 μm y el área superficial específica es de 2,5 a 4,0 m^2/g .

En particular, si el tamaño medio de partícula de la composición es pequeña, tal como 5 μm o menor, o incluso 2 μm o menor, la transparencia óptica del material de polipropileno al cual se agrega la composición de la presente invención, puede mejorarse ya que los efectos de dispersión de luz se suprimen en gran medida debido al tamaño pequeño de partícula.

Preferentemente, la composición de la presente invención tiene un área superficial específica de 1 m^2/g a 5 m^2/g , más preferentemente de 2,0 m^2/g a 4,5 m^2/g , medido utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO

9277.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de la composición para beta-nucleación del polipropileno como se describe anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (i) proporcionar un soporte sólido de mineral en partículas, que comprende un compuesto de un metal del Grupo 2 de la IUPAC,
 (ii) moler el soporte sólido de mineral en partículas en presencia de un agente de dispersión y/o de molienda, y
 (iii) poner el soporte sólido de mineral en partículas en contacto con un ácido dicarboxílico que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo durante o después de la etapa (ii).
- 10 El soporte sólido en partículas proporcionado en la etapa (i) puede comprender partículas muy gruesas, ya que éstas se muelen posteriormente al tamaño de partícula medio, más fino, deseado, en la etapa de molienda (ii). Como un ejemplo, el soporte sólido en partículas proporcionado en la etapa (i) puede tener un diámetro d_{95} de 30 mm o menor, o 5 mm o menor. El soporte sólido en partículas proporcionado en la etapa (i) puede tener un tamaño de partícula medio de d_{50} de 0,2 mm a 0,7 mm. No obstante, éstos son solo intervalos ejemplares. El tamaño de
- 15 partícula del soporte sólido mineral proporcionado en la etapa (i) no es crítico, siempre y cuando la etapa de molienda (ii) no se vea afectada de manera adversa.

Con respecto a otras propiedades del soporte sólido de mineral en partículas, se hace referencia a la descripción proporcionada anteriormente.

- 20 Además, con respecto al compuesto de un metal del Grupo 2 de la IUPAC, se hace referencia a la descripción proporcionada anteriormente, cuando se analiza la composición de la presente invención.

Como se definió anteriormente, el proceso de la presente invención comprende una etapa de molienda (ii) en el que el soporte sólido de mineral en partículas se muele en presencia de un agente de dispersión y/o de molienda.

- 25 En una realización preferida, el soporte sólido de mineral en partículas se muele a un tamaño medio de partículas d_{50} de 0,5 μm a 7 μm , más preferentemente de 0,7 μm a 5 μm , aún más preferentemente de 0,8 μm a 2 μm , por ejemplo 1,5 μm . Además, preferentemente el corte superior, expresado como d_{98} , es $< 10 \mu\text{m}$, más preferentemente $< 7 \mu\text{m}$, y/o la superficie específica (BET) está entre 1 y 5 m^2/g , más preferentemente 2,0 a 4,5 m^2/g . Muy preferentemente, el corte superior (d_{98}) es $< 7 \mu\text{m}$, el tamaño medio de partícula d_{50} es de 1 a 2 μm y el área superficial específica es de 2,5 a 4,0 m^2/g .

- 30 Es comúnmente conocido para la persona experta que existen dos tipos generales de procesos de molienda para partículas inorgánicas tales como cargas minerales, por ejemplo una molienda húmeda y un proceso de molienda en seco. Además, la persona experta sabe que existen agentes de dispersión y/o de molienda preferidos para cada uno de estos métodos de molienda.

- 35 Preferentemente, la cantidad del agente de dispersión y/o de molienda utilizado en la etapa (ii) es de 0,01 % en peso a 2 % en peso, más preferentemente de 0,05 a 1,0 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido en partículas. Aún más preferentemente, la cantidad es de 0,05 % en peso a 0,5 % en peso para la molienda en seco, y/o de 0,1 % en peso a 1,0 % en peso para la molienda húmeda, basándose en el peso del soporte sólido en partículas.

La etapa (ii) puede comprender al menos una etapa de molienda húmeda y/o al menos una etapa de molienda en seco.

- 40 Las etapas de molienda tanto seca como húmeda pueden realizarse una después de la otra. Si la etapa (ii) comprende al menos una etapa de molienda húmeda, así como al menos una etapa de molienda en seco, se prefiere que la última sea una etapa de molienda húmeda.

- 45 Preferentemente, el agente de dispersión y/o de molienda de la etapa de molienda húmeda es un homo- o copolímero de un ácido carboxílico o una sal de ácido carboxílico (es decir un homo- o copolímero que tiene unidades monoméricas derivadas de un ácido carboxílico o de una sal de ácido carboxílico). Como un ejemplo, pueden mencionarse los poliacrilatos (ya sea como un homopolímero o como un copolímero que contiene monómeros adicionales).

- 50 Los homo o copolímeros del ácido carboxílico o la sal de ácido carboxílico están preferentemente basados en unidades monoméricas derivadas del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, acrilamida o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico tales como los disponibles de BASF, Ludwigshafen, Allied Colloids, Gran Bretaña o COATEX, Francia. El

5 peso molecular promedio en peso P_m de tales productos está preferentemente en el intervalo de 200 a 15000; se prefiere especialmente un P_m de 3000 a 7000. La polidispersión se prefiere entre 1,2 y 5, más preferentemente entre 2,0 y 3,5. Los polímeros y/o los copolímeros pueden neutralizarse con cationes monovalentes y/o polivalentes, o éstos pueden tener grupos ácidos libres. Los cationes monovalentes adecuados incluyen por ejemplo sodio, litio, potasio y/o amonio. Los cationes polivalentes preferidos incluyen por ejemplo cationes divalentes tales como calcio, magnesio, estroncio o cationes trivalentes tales como aluminio. Los agente de dispersión y/o de molienda tales como los polifosfatos de sodio o citrato de sodio pueden utilizarse también, ya sea solos o en combinación con otros.

10 Preferentemente, la etapa de molienda húmeda se lleva a cabo en un medio acuoso. En una realización preferida, los contenidos de sólidos del medio acuoso en la etapa de molienda húmeda es de 10 % en peso a 85 % en peso, más preferentemente de 60 % en peso a 82 % en peso, aún más preferentemente de 65 % en peso a 78 % en peso.

Si se utiliza una etapa de molienda húmeda, el proceso comprende además una etapa para la eliminación del líquido, preferentemente el medio de molienda acuoso. Esto puede lograrse mediante métodos convencionales tales como una etapa de calentamiento, una etapa de secado por pulverización, o combinaciones de los mismos.

15 Si la etapa (ii) comprende una etapa de molienda en seco, el agente de dispersión y/o de molienda de dicha etapa de molienda en seco se selecciona preferentemente de glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, mono propilenglicol, poliglicoles, polialquilenglicoles, azúcares tales como sacarosa y/o sorbitol, o alcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), o cualquier mezcla de los mismos.

20 Un agente de dispersión y/o de molienda preferido para la etapa de molienda en seco es por ejemplo un polialquilenglicol en el que preferentemente al menos 90 % mol, más preferentemente al menos 95 % mol de todas las unidades monoméricas derivan de óxido de etileno y/u óxido de propileno. El peso molecular promedio en peso P_m está preferentemente dentro del intervalo de 400 a 9500 g/mol, más preferentemente 600 a 3000 g/mol.

25 Si la etapa (ii) es una etapa de molienda en seco, se prefiere que menos de 10 % en peso, más preferentemente menos de 2 % en peso, aún más preferentemente menos de 0,5 % en peso de agua esté presente durante la etapa de molienda en seco, basándose en el peso combinado del soporte sólido de mineral en partículas y el agente de dispersión y/o de molienda y, si está ya presente durante la etapa (ii), el ácido dicarboxílico.

Con respecto a las condiciones apropiadas para una etapa de molienda en seco, en particular cuando se utiliza un polialquilenglicol como un agente de dispersión y/o de molienda, se puede hacer referencia al documento WO 2007/138410 AI.

30 Para la etapa de molienda (ii) del proceso de la presente invención, pueden utilizarse dispositivos de molienda convencionales que son comúnmente conocidos por las personas expertas. Preferentemente, la etapa de molienda (ii) se lleva a cabo en uno o más dispositivos de molienda seleccionados de un molino de bolas, un molino de placa de chorro, un molino de rodillos, un molino de rozamiento, o combinaciones de los mismos.

35 En el caso de la molienda en seco, se utilizan como medios de molienda preferentemente esferas de hierro y/o de porcelana con un diámetro de 0,5 a 10 cm, especialmente y de manera preferente de cylpebs de hierro con un diámetro de 2,5 cm.

Se prefieren bolas de molienda elaboradas de, por ejemplo, silicato de zirconio, y/o baddeleyita con un diámetro de 0,5 a 2 mm para la molienda húmeda. Se puede utilizar también arena de cuarzo que tiene un diámetro esférico equivalente de 0,1 a 2 mm.

40 Como se definió anteriormente, el proceso de la presente invención comprende una etapa (iii) en la que el soporte sólido de mineral en partículas se pone en contacto con un ácido dicarboxílico que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, y en el que la etapa (iii) se lleva a cabo durante o después de la etapa (ii).

45 Preferentemente, la "puesta en contacto" significa que el soporte sólido de mineral en partículas se hace reaccionar con el ácido dicarboxílico. El soporte sólido de mineral en partículas preferentemente se pone en contacto con el ácido dicarboxílico en condiciones para efectuar una reacción química entre la superficie del soporte sólido y el ácido dicarboxílico.

Si la etapa (iii) se lleva a cabo durante la etapa de molienda (ii), esto puede lograrse preferentemente por el mezclado del soporte sólido en partículas con el agente de dispersión y/o de molienda y el ácido dicarboxílico, y sometiendo posteriormente la mezcla al paso de molienda (ii).

50 En una realización preferida, la etapa (ii) comprende una etapa de molienda húmeda en un medio acuoso, en el que el agente de dispersión y/o de molienda y el ácido dicarboxílico se agregan al medio acuoso antes de la etapa de molienda, y posteriormente el sólido en partículas se muele hasta el tamaño medio de partícula como se ha

desvelado anteriormente.

Si la etapa (iii) se lleva a cabo después de la etapa de molienda (ii), esto puede lograrse preferentemente por el mezclado del soporte sólido en partículas con el agente de dispersión y/o de molienda, seguido por el sometimiento de la mezcla a la etapa de molienda (ii), y haciendo reaccionar posteriormente el soporte sólido en partículas triturado, con ácido dicarboxílico.

Cuando el soporte sólido de mineral en partículas se pone en contacto con el ácido dicarboxílico en la etapa (iii), esto puede lograrse en un líquido, preferentemente en un medio de reacción acuoso, o en ausencia de un medio de reacción líquido.

Si en la etapa (iii) el soporte sólido de mineral en partículas se pone en contacto con el ácido dicarboxílico en un medio de reacción líquido, más preferentemente el medio de reacción acuoso, la eliminación de dicho medio de reacción líquido puede lograrse por métodos convencionales comúnmente conocidos. En una realización preferida, el medio de reacción líquido se elimina mediante secado por pulverización, más preferentemente mediante secado por pulverización a una temperatura que da como resultado una reacción química entre el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC y el ácido dicarboxílico.

Puede preferirse en la presente invención llevar a cabo la etapa de molienda (ii), que puede ser una etapa de molienda húmeda o en seco, antes de la etapa (iii) y el soporte sólido molido se proporciona en forma de polvo y se mezcla después con el ácido dicarboxílico, y la mezcla se calienta a una temperatura lo suficientemente alta para iniciar una reacción química entre el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC y el ácido dicarboxílico. En este enfoque, no es necesario el medio de reacción líquido.

Alternativamente, el soporte sólido molido obtenido en la etapa (ii), ya sea en forma de un polvo o una suspensión líquida, preferentemente una suspensión acuosa, se pone en contacto con el ácido dicarboxílico en un medio de reacción líquido, preferentemente acuoso, y el medio de reacción líquido se lleva a una temperatura lo suficientemente alta para iniciar una reacción química entre el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC y el ácido dicarboxílico. Si el soporte sólido molido de la etapa (ii) se proporciona en forma de una suspensión líquida, dicha suspensión líquida puede utilizarse como el medio de reacción líquido. Puede lograrse eliminación del medio de reacción líquido por métodos convencionales comúnmente conocidos. El calentamiento del medio de reacción líquida a una temperatura de reacción apropiada y la eliminación del medio de reacción líquida puede tener lugar uno después del otro o de manera simultánea. En una realización preferida, el medio de reacción líquido se elimina mediante secado por pulverización a una temperatura que da como resultado una reacción química entre el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC y el ácido dicarboxílico.

Preferentemente, el soporte sólido de partículas molidas se hace reaccionar con el ácido dicarboxílico a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del ácido dicarboxílico, más preferentemente a una temperatura de 20 °C a 250 °C, aún más preferentemente de 80 °C a 200 °C, todavía más preferentemente de 90 °C a 180 °C. La reacción puede lograrse al mezclar el soporte sólido en partículas, molido con el ácido dicarboxílico, seguido por el calentamiento de la mezcla a la temperatura de reacción deseada.

Preferentemente, en el proceso de la presente invención, el grado de reacción entre el ácido dicarboxílico y el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC del soporte sólido, definido como % mol del ácido dicarboxílico de la etapa (iii) que se convierte a la sal del ácido dicarboxílico correspondiente, es de al menos 30 %, más preferentemente de al menos 50 %, aún más preferentemente de al menos 80 %, todavía más preferentemente de al menos 85 %.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de la composición como se ha definido anteriormente como un agente de beta-nucleación para el polipropileno.

La presente invención se describirá ahora con mayor detalle por los ejemplos proporcionados a continuación.

Ejemplos

I. Métodos de medición

1. Tamaño medio de partículas d_{50} , tamaño de partículas d_{95} y tamaño de partículas d_{98}

El tamaño de partícula se midió de acuerdo con el método de sedimentación. El método de sedimentación es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un aparato Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por la persona experta en la técnica y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0,1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron

utilizando un agitador de alta velocidad y supersónico.

2. Área superficial específica

El área superficial específica se midió utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277.

3. Cantidad de la sal de ácido dicarboxílico sobre soporte sólido

- 5 La cantidad de ácido dicarboxílico se determinó por la pérdida en masa entre 105 °C y 400 °C en TGA. Sustracción del valor ciego del agente de molienda.

4. Cantidad de agente de dispersión y/o de molienda sobre el soporte sólido

La cantidad se determinó mediante GC/MS después de la extracción de etanol con el agente de molienda en seco, y PET para el agente de molienda húmeda.

- 10 PET significa titulación con polielectrolito, por ejemplo titulación del dispersante aniónico por un polímero catiónico al punto equivalente.

Los detalles adicionales respecto a PET se proporcionan a continuación:

Titulación de polielectrolito PET

Instrumentos utilizados

- 15
- Memotitulado Mettler DL 55, Mettler, Suiza
 - Photrode DP 660, Mettler, Suiza
 - Filtro de membrana con filtro de membrana de 0,2 µm de éster mixto (por ejemplo Millipore)
 - Balanza (0,1 mg)

Productos Químicos

- 20
- Polivinilsulfato de potasio, (WAKO) (SERVA Feinbiochemica Heidelberg)
 - Cloruro de poli(N,N-dimetil-3,5-dimetil-piperidinio) PDDPC (ACROS-Chemie Art. 17840-5000)
 - Tampón de fosfato pH 7,00 (Riedel-de Haën)

Procedimiento

Principio

- 25 Los polímeros catiónicos y aniónicos disueltos (por ejemplo KPVS y PDDPC) reaccionarán según el principio de la "doble transformación". En condiciones ideales, la reacción tiene lugar con una neutralización de carga equivalente de las moléculas catiónicas y aniónicas.

- 30 Las características de estos polímeros, también para reaccionar con las cargas sobre las superficies del pigmento, pueden también utilizarse para determinar la carga de los pigmentos (depende de la superficie específica del pigmento).

Medición

- 35 Para resultados reproducibles el consumo de KPVS en la titulación de respaldo necesita estar entre 1,5 y 7 ml. De otro modo, la titulación debe repetirse con un peso de muestra adaptado. La muestra en suspensión (por ejemplo, suspensión de CaCO₃) se pesa en un recipiente de titulación y se diluye con agua desmineralizada hasta un volumen de aproximadamente 40 ml. Se dosifican lentamente 10,00 ml del reactivo de PDDPC catiónico 0,01 M, durante 5 minutos y posteriormente se agitan durante 20 minutos.

Después de esto, la suspensión se filtra a través de un filtro de membrana de 0,2 µm (Ø 47 mm) y se lava con 5 ml de agua desmineralizada. El filtrado se utiliza posteriormente. Se agregan 5 ml de tampón de fosfato de pH 7 al filtrado.

- 40 Se dosifica lentamente solución de KPVS 0,01 M al filtrado. El punto final de la titulación se detecta por un Photrode DP660, ajustado antes a 1200-1400 mV en agua desmineralizada, para titular el exceso de reactivo

catiónico.

Evaluación

Cálculo de carga

$$Q_{atro} = \frac{((V_{PDDPC} \cdot t_{PDDPC}) - V_{KPVS}) \cdot (-1000)}{E_P \cdot F_k} [\mu\text{Val/g}]$$

5
$$W_{atro} = \frac{Q_{atro}}{K_{DM} \cdot 101} [\%]$$

Cálculo del peso de muestra óptimo:

$$EP = \frac{60}{W_{DM} \cdot K_{DM} \cdot Fk}$$

Cálculo del peso de muestra adaptado para el consumo de 4 ml:

$$E_{4\text{ ml}} = \frac{E1 \cdot 6}{(10 - V_{KPVS,1})}$$

10 **Abreviaturas**

E_P = peso de la muestra [g]

W_{DM} = Contenido de agente de dispersión en [%]

K_{DM} = Constante del agente de dispersión [$\mu\text{Val}/0,1$ mg de agente de dispersión]

F_k = Contenido de sólidos [%]

15 V_{PDDPC} = Volumen de PDDPC [ml]

V_{KPVS} = Volumen de KPVS [ml]

t_{PDDPC} = Título de PDDPC

E_{DM} = Peso del agente de dispersión [mg]

Q = Carga [$\mu\text{Val/g}$]

20 W_{atro} = Contenido de agente de dispersión atro [%]

E_1 = Peso de la muestra del experimento que va a optimizarse [g]

$V_{KPVS,1}$ = Consumo experimental de KPVS [ml] del experimento que va a optimizarse.

Calibración

Preparación de reactivos

25 KPVS 0,01 M: Pesar exactamente 1,622 g de KPVS.

En un matraz volumétrico de 1000 ml colocar aproximadamente 200 ml de agua desmineralizada. Aclarar el KPVS cuantitativo dentro del matraz volumétrico. Disolver y ajustar hasta el volumen de 1000 ml a 20 °C.

PDDPC 0,01 M: En un matraz volumétrico de 1000 ml aproximadamente 1,6 g de PDDPC al 100 % como una solución polimérica al 20 %, se aclara con agua desmineralizada y se llena hasta un volumen de 1000 ml.

30 **Determinación del título de la solución de PDDPC 0,01 M.**

Cuando se ha preparado un nuevo lote del reactivo de KPVS o PDDPC el título del reactivo PDDPC debe medirse de acuerdo con el siguiente procedimiento: En un recipiente Memotitulado dosificar exactamente 4,00 ml del reactivo PDDPC por medio de una bureta de émbolo. Diluir hasta aproximadamente 70 ml con agua desmineralizada y agregar 5 ml de tampón de pH 7.

35 El programa de titulación se inicia: retrotitulación con el reactivo KPVS y el Phototrode DP 660 como sensor. Si el consumo de KPVS es > 4,3 ml el reactivo PDDPC tiene que diluirse y se repetirá la determinación del título. El título se calcula a partir de una estimación triple.

$$\text{Título de PDDPC } t_{PDA} = \frac{\text{Consumo nKPVS [ml]}}{\text{PDDPC predosificado [ml]}}$$

⇒ NOTA:

Se asume que el título de KPVS es siempre de 1,000!

5. Módulo de elasticidad

- 5 El módulo de elasticidad de polipropileno se midió de acuerdo con la ISO 178 mediante el uso de muestras de ensayo de prueba moldeadas por inyección, producidas de acuerdo con EN ISO 1873-2 de 80* 10x4 mm³. El módulo de elasticidad se determinó a una velocidad de cruceta de 2 mm/min.

6. Resistencia a la flexión por choque

- 10 La resistencia a la flexión por choque del polipropileno se midió de acuerdo con ISO 179/1eA a 23 °C y -20 °C mediante el uso de las muestras de ensayo de prueba moldeadas por inyección, producidas de acuerdo con EN ISO 1873-2 de 80* 10x4 mm³.

7. Contenido de la fracción beta-cristalina

Se han utilizado dos métodos de medición para determinar la cantidad de la fase beta-cristalina:

a) Calorimetría de exploración diferencial DSC

- 15 El contenido de la fase beta se calculó como la proporción entre el calor de fusión para el pico de fusión de la fase beta y el calor de fusión total.

20 Para las mediciones de DSC, se colocaron discos de muestra de ensayo de aproximadamente 10 mg en recipientes de aluminio y se ensayaron en un aparato DSC en atmósfera de nitrógeno. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10 K/min desde -15 °C hasta 220 °C, se enfriaron con la misma velocidad nuevamente a -15 °C y se calentaron con la misma velocidad hasta 220 °C. El calor de fusión se ensayó en el último ciclo.

b) Valor k de acuerdo con la ecuación de Turner-Jones

Se realizó un cálculo adicional del contenido de fase beta por medio de la ecuación de Turner-Jones como se describe por A. Turner-Jones *et al.*, Makromol. Chem., 75 (1964), 134.

8. Grado de reacción del ácido dicarboxílico a la sal correspondiente

- 25 El grado de reacción (o el grado de conversión) se estableció mediante titulación.

II. Muestras preparadas

En los ejemplos, se usaron muestras de carbonato de calcio que difieren en tamaño de partícula medio d₅₀. El tipo de mineral de carbonato de calcio natural utilizado en los ejemplos fue:

Tiza de Champagne (Omey) en los ejemplos 16 al 19,

- 30 Mármol de Italia, Toscana, Carrara en todos los otros ejemplos.

Además del tamaño medio de partícula, se varió también la cantidad de la sal de ácido dicarboxílico sobre la superficie de carbonato de calcio, por ejemplo 0,1 % en peso, 1 % en peso y 10 % en peso. Como el ácido dicarboxílico para reaccionar con las muestras de carbonato de calcio, se utilizó ácido pimélico. De este modo, fue el pimelato de calcio el que se formó sobre la superficie de las partículas de carbonato de calcio.

- 35 En los ejemplos 1-15 y 20-25, el carbonato de calcio se sometió a un proceso de molienda en seco. Se proporcionan detalles adicionales respecto al tipo y a la cantidad de agente de dispersión y/o de molienda en las tablas 1a y 1c.

En los ejemplos 16-19, el carbonato de calcio se sometió a un proceso de molienda húmeda. Se proporcionan detalles adicionales respecto al tipo y a la cantidad de agente de dispersión y/o de molienda en la tabla 1c.

El carbonato de calcio molido que comprendía el agente de dispersión y/o de molienda adsorbido sobre su superficie se puso posteriormente en contacto y se hizo reaccionar con el ácido pimélico. Se utilizaron dos métodos de reacción diferentes, un método de mezclado en seco (Ejemplos 1-8 y 11-25) y un método húmedo (Ejemplos 9 y 10).

Se proporcionan detalles adicionales respecto a estos métodos de reacción más adelante.

5 El método de mezclado en seco

10 Se agregaron 1600 g de carbonato de calcio triturado (tipo de agente de dispersión y/o de molienda: ver Tablas 1a y 1c) a un mezclador de laboratorio M3/1.5 de MTI Mischtechnik International GmbH y el mezclado se activó a 1500 rpm. Después de esto, se agregó el ácido pimélico a temperatura ambiente y el mezclador se calentó a 130 °C. Los contenidos del mezclador se mezclaron a 190 °C a una velocidad de agitación de 1500 rpm durante un periodo de 10 minutos.

Como una referencia, se preparó también una muestra de polipropileno sin el aditivo de CaCO₃ (Ref. 1) y una muestra de polipropileno con un aditivo de CaCO₃ no recubierto (por ejemplo, sin el agente de β-nucleación sobre la superficie) (Ref. 2).

Los productos obtenidos se evaluaron y los resultados se muestran en las siguientes Tablas.

15 El método "húmedo"

Se secó por pulverización una suspensión de 25 % en peso de carbonato de calcio molido (tipo de agente de dispersión y/o de molienda: ver Tablas 1a y 1c) en agua más el ácido pimélico en un secador MSD 100 a una temperatura de entrada de 200 °C y, una temperatura de escape de 100 °C.

20 Cada muestra que se había preparado como se describió anteriormente, se mezcló con un polvo de homopolímero de propileno (MFR2: 0,3 g/10 min.; densidad: 905 kg/m³) y se extruyó a una temperatura de fusión de 230 °C.

Como una referencia, se preparó también una muestra de polipropileno sin el aditivo de CaCO₃ (Ref. 1) y se preparó también una muestra de polipropileno con un aditivo de CaCO₃ no recubierto (por ejemplo sin pimelato de calcio sobre la superficie) (Ref. 2).

Se evaluaron los productos obtenidos y los resultados se muestran en las siguientes Tablas 1a, 1b y 1c.

Tabla 1a: Propiedades de las muestras de CaCO₃ recubiertas superficialmente

Ej. Nº	Método de molienda	Método de Reacción	Cantidad de CaCO ₃ en PP [% p]	Tamaño medio de partícula de CaCO ₃ [µm]	Cantidad [% p] de pimelato de calcio	Grado de conversión [%] del ácido graso a la sal de ácido graso para la hidrofobización superficial	Cantidad [% p] y tipo de agente de molienda/dispersante
Ref. 1			-	-	-	-	-
Ref. 2			0,2	1,8	-	-	2500 ppm MPG
Ej. 1	Seco	Seco	0,1	6	0,1	88	500 ppm MPG
Ej. 2	Seco	Seco	0,2	6	0,1	88	500 ppm MPG
Ej. 3	Seco	Seco	0,1	6	1	93	500 ppm MPG
Ej. 4	Seco	Seco	0,2	6	1	93	500 ppm MPG
Ej. 5	Seco	Seco	0,1	6	10	93	500 ppm MPG
Ej. 6	Seco	Seco	0,2	6	10	93	500 ppm MPG
Ej. 7	Seco	Seco	0,1	1,8	1	90	2500 ppm MPG
Ej. 8	Seco	Seco	0,2	1,8	1	90	2500 ppm MPG
Ej. 9	Seco	Húmedo	0,1	1,8	1	97	2500 ppm MPG
Ej. 10	Seco	Húmedo	0,2	1,8	1	97	2500 ppm MPG
Ej. 11	Seco	Seco	0,2	1,8	10	85	2500 ppm MPG

Tabla 1b: Propiedades de las muestras de polipropileno

Ej. N°	Contenido de fase beta vía DSC [%]	Valor k	Módulo de elasticidad [MPa]	Resistencia a la flexión por choque, 23 °C [kJ/m ²]	Resistencia a la flexión por choque, -20 °C [kJ/m ²]
Ref. 1	0		1421	8	1,7
Ref. 2	0	0,06	1424	7,6	1,7
Ej. 1	50,3		1411	8,2	1,7
Ej. 2	53,2		1404	8,4	1,8
Ej. 3	73,8	0,89	1331	23	5,1
Ej. 4	74,6	0,89	1303	29,8	4,6
Ej. 5	72,2	0,82	1294	32,8	5,1
Ej. 6	70,0	0,78	1319	35,6	3,9
Ej. 7	73,3	0,88	1296	25,6	4,4
Ej. 8	74,0	0,86	1335	31,1	5,5
Ej. 9	65,8	0,84	1456	17,2	4,9
Ej. 10	69,0	0,85	1434	20,2	5,7
Ej. 11	74,3				

Tabla 1c: propiedades de las muestras de CaCO₃ recubiertas superficialmente

Ej. N°	Cantidad y tipo de agente de molienda/dispersante	Método de reacción	Cantidad de CaCO ₃ en PP [% p]	Tamaño medio de partícula de CaCO ₃ [µm]	Cantidad [% p] de pimelato de calcio	Contenido de fase beta vía DSC [%]
12	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,2	1,7	0	0,3
13	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,2	1,7	0,5	73,1
14	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,2	1,7	1	73,9
15	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,2	1,7	3	71,2

ES 2 513 829 T3

Ej. N°	Cantidad y tipo de agente de molienda/dispersante	Método de reacción	Cantidad de CaCO ₃ en PP [% p]	Tamaño medio de partícula de CaCO ₃ [µm]	Cantidad [% p] de pimelato de calcio	Contenido de fase beta vía DSC [%]
16	3500 ppm de PAANa, molienda en húmedo	Seco	0,2	1,0	0	0
17	3500 ppm de PAANa, molienda en húmedo	Seco	0,2	1,0	0,5	71,9
18	3500 ppm de PAANa, molienda en húmedo	Seco	0,2	1,0	1	74,6
19	3500 ppm de PAANa, molienda en húmedo	Seco	0,2	1,0	3	72,9
20	1000 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,2	2,6	0	0
21	1000 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,2	2,6	1	74,6
22	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,2	2,6	1	72,4
23	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,1	1,7	1	71,3
24	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,4	1,7	1	74,1
25	2500 ppm de MPG, molienda en seco	Seco	0,8	1,7	1	73,6

MPG: monopropilenglicol

PAANa: poliacrilato de sodio, Pm 6000 (± 10 %), polidispersión 2,6 (por GPC)

REIVINDICACIONES

1. Una composición para la beta-nucleación del polipropileno, que comprende:
- (a) un soporte sólido de mineral en partículas, que comprende un compuesto de un metal del Grupo 2 de la IUPAC, y
 5 (b) sobre la superficie del soporte sólido de mineral en partículas
- (b1) una sal de un ácido dicarboxílico, en la que el ácido dicarboxílico tiene de 7 a 10 átomos de carbono, y
 (b2) un agente de dispersión y/o de molienda.
- en la que el compuesto del metal del grupo 2 de la IUPAC se selecciona de carbonato de calcio molido natural, carbonato de calcio-magnesio, o cualquier mezcla de los mismos; seleccionándose el carbonato de calcio molido natural de mármol, piedra caliza, tiza o cualquier mezcla de los mismos; y siendo el carbonato de calcio-magnesio dolomita.
 10
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el soporte sólido de mineral en partículas comprende el compuesto del metal del Grupo 2 de la IUPAC en una cantidad de al menos 50 % en peso, más preferentemente al menos 70 % en peso, aún más preferentemente al menos 90 % en peso.
- 15 3. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el soporte sólido de mineral en partículas y/o la composición tiene/tienen un tamaño medio de partícula d_{50} de 0,5 μm a 7 μm .
4. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el soporte sólido de mineral en partículas y/o la composición tiene/tienen un área superficial específica de 0,5 m^2/g a 15 m^2/g , medido utilizando nitrógeno y el método BET de acuerdo con ISO 9277.
- 20 5. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la sal del ácido dicarboxílico es una sal metálica del Grupo 2 de la IUPAC, preferentemente una sal seleccionada de una sal de calcio, una sal de magnesio, una sal de estroncio o una mezcla de las mismas.
6. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido dicarboxílico se selecciona del ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o cualquier mezcla de los mismos.
 25
7. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la sal del ácido dicarboxílico está presente en una cantidad de 0,05 % en peso a 10 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido de mineral en partículas.
8. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de dispersión y/o de molienda se selecciona de un homo- o copolímero de una sal de ácido carboxílico, glicoles, poliglicoles, polialquilenglicoles, azúcares, alcanolaminas, o mezclas de los mismos.
 30
9. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de dispersión y/o de molienda está presente en una cantidad de 0,01 % en peso a 2 % en peso, basándose en el peso del soporte sólido de mineral en partículas.
- 35 10. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de la sal de ácido dicarboxílico, en mg, sobre la superficie del soporte sólido de mineral en partículas, en m^2 , es de 0,15 mg/m^2 a 30 mg/m^2 .
11. Un proceso para la preparación de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las siguientes etapas:
- 40 (i) proporcionar el soporte sólido de mineral en partículas que comprende un compuesto de un metal del Grupo 2 de la IUPAC de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,
 (ii) moler el soporte sólido de mineral en partículas en presencia de un agente de dispersión y/o de molienda, y
 (iii) poner el soporte sólido de mineral en partículas, en contacto con un ácido dicarboxílico que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo durante o después de la etapa (ii).
- 45 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la etapa (ii) comprende al menos una etapa de molienda húmeda y/o al menos una etapa de molienda en seco, siendo el agente de dispersión y/o de molienda de la etapa de molienda húmeda preferentemente un homo- o copolímero de una sal de ácido carboxílico, y/o

seleccionándose el agente de dispersión y/o de molienda de la etapa de molienda en seco preferentemente de glicoles, poliglicoles, polialquilenglicoles, azúcares, alcanolaminas, o mezclas de los mismos.

- 5 13. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 12, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo durante la etapa de molienda (ii) mezclando el soporte sólido de mineral en partículas con el agente de dispersión y/o de molienda y el ácido dicarboxílico, y sometiendo posteriormente la mezcla a la etapa de molienda (ii); o en el que la etapa (iii) se lleva a cabo después de la etapa de molienda (ii) mezclando el soporte sólido de mineral en partículas con el agente de dispersión y/o de molienda, seguido por el sometimiento de la mezcla a la etapa de molienda (ii), y haciendo reaccionar posteriormente el soporte sólido de mineral en partículas, molido, con el ácido dicarboxílico.
- 10 14. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a la 10, como un agente de beta-nucleación para polipropileno.