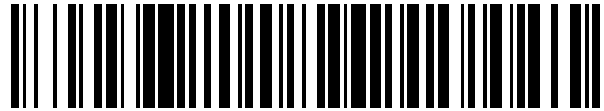


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 443**

51 Int. Cl.:

C08J 3/205 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011 E 11781827 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2643390**

54 Título: **Poliamidas con partículas de tamaño nanométrico sobre la superficie**

30 Prioridad:

23.11.2010 EP 10192240

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

23.12.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**JAIN, SACHIN y
KEELAPANDAL RAMAMOORTHY, SHANKARA
NARAYANAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 443 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

Poliamidas con partículas de tamaño nanométrico sobre la superficie

La presente solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente de EEUU provisional dependiente 61/416.319 con la fecha de solicitud 23 de Noviembre de 2010, que se incluye como referencia en su totalidad en la presente solicitud de patente.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de polímeros que contienen al menos un polímero y al menos otro componente, en el que se aplica una solución o dispersión líquida del componente adicional mediante un atomizador sobre el polímero que se presenta en forma de partículas, las partículas de polímero a continuación se secan y se procesan normalmente en procesos de conformado.

Los polímeros no se usan normalmente como sustancias puras, sino en la mayoría de los casos mezclados con otros componentes. Los polímeros procesables termoplásticamente presentan, por ejemplo, frecuentemente el problema de que son deseables por un lado polímeros con alto peso molecular debido a las mejores propiedades mecánicas, pero que se procesan mejor polímeros con bajo peso molecular, lo que conduce a costes de las propiedades mecánicas de los productos producidos.

Un enfoque para la solución de este problema es el uso de partículas de tamaño nanométrico para la mejora de las propiedades reológicas y mecánicas como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2004/74360 A y WO 2008/084021 A.

La incorporación de partículas de tamaño nanométrico en un polímero con distribución homogénea de las partículas de tamaño nanométrico en la matriz polimérica es sin embargo difícil, ya que la mezcla de partículas de tamaño nanométrico con el polímero en la masa fundida, por ejemplo, en extrusores o mezcladores de masa fundida, conduce frecuentemente a que las partículas de tamaño nanométrico se aglutinan en el mezclado dando aglomerados de gran tamaño y se reduce con ello el efecto positivo de las partículas de tamaño nanométrico.

Otra posibilidad para la mejora de la procesabilidad es la adición de polímeros hiperramificados para dar polímeros termoplásticos. Con ello se mejora la fluidez y de forma particular las propiedades a largo plazo, véase por ejemplo los documentos WO 2010/054933, WO 2009/115535 y WO 2009/115536.

En compuestos orgánicos la degradación térmica de estos compuestos durante la mezcla representa un problema, pudiendo liberarse en determinadas circunstancias incluso gases volátiles. La degradación térmica reduce la cantidad de compuestos activos en el polímero, además los productos de degradación pueden ser dañinos para el polímero, el fin de uso deseado y/o los dispositivos de procesamiento usados, por ejemplo, si los productos de degradación son corrosivos.

Fue objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento con el que se puedan preparar mezclas de polímeros con al menos un componente adicional, con el que se reduzca la carga por altas temperaturas que favorecen reacciones de degradación no deseadas, sin que conduzca a una distribución peor, por ejemplo a una distribución no homogénea de los componentes de mezcla. De forma particular el procedimiento debe hacer posible proporcionar mezclas de polímeros con partículas de tamaño nanométrico en las que las partículas de tamaño nanométrico se presenten lo más finalmente divididas posible y la formación de aglomerados de partículas de tamaño nanométrico sea lo más baja posible.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención con el siguiente procedimiento para la preparación de mezclas de polímeros que contienen al menos un polímero (A) y al menos un componente (B) que comprende las etapas de

(a) proporcionar (A) como granulado,

(b) proporcionar (B) como solución y/o dispersión líquida en un medio de dispersión,

(c) aplicar la solución y/o dispersión proporcionada en la etapa (b) como gotitas sobre el granulado proporcionado en la etapa (a) mediante un atomizador,

(d) secado del granulado obtenido en la etapa (c) y

(e) dado el caso llevar a cabo una o varias etapas de conformado.

Con la aplicación del al menos un componente (B) adicional en forma de pequeñas gotitas sobre el granulado de polímero y la separación subsiguiente del medio de dispersión se consigue una distribución uniforme y muy fina del componente (B) sobre el granulado de polímero, sin que se deba exponer el polímero y el componente (B) a una fuerte carga de temperatura. El uso de polímeros como componente (B) se revela positivo, por ejemplo, en la disminución de la reducción del peso molecular de los polímeros que se da normalmente en la mezcla en estado fundido. Si se mezclan partículas de tamaño nanométrico según el procedimiento de acuerdo con la invención con un polímero, se reduce claramente la aglomeración de partículas de tamaño nanométrico como muestra una

comparación de mezclas de polímero-partículas de tamaño nanométrico que se prepararon mediante mezcla en masa fundida o bien de acuerdo con la invención y se extruyen respectivamente a continuación.

5 Si se selecciona el al menos un polímero usado como (A) de polímeros que se preparan mediante la denominada policondensación en estado sólido se puede integrar el procedimiento de acuerdo con la invención de forma especialmente sencilla en el proceso de preparación, de forma particular en la etapa de post-condensación, en la que el polímero precondensado se mantiene durante algún tiempo a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión del polímero para aumentar el peso molecular del polímero mediante otras reacciones de condensación.

A continuación se describe la invención de forma detallada.

10 En la etapa (A) del procedimiento de acuerdo con la invención se proporciona al menos un polímero (A) como granulado. El al menos un polímero (A) se encuentra por tanto en forma de partículas. El granulado presenta normalmente un valor D_{50} de 5 μm a 5 mm, preferiblemente de 50 μm a 4 mm, con especial preferencia de 100 μm a 2 mm, determinado por tamizado. Como diámetro de una partícula de granulado se entiende de acuerdo con la invención la mayor dimensión de la partícula. Las partículas de granulado se pueden usar de acuerdo con la
15 invención en cualquier forma discrecional, por ejemplo, redondas, elípticas, en forma de cilindro, etc., estas pueden presentar una forma uniforme o no uniforme y una superficie uniforme o no uniforme.

El al menos un polímero (A) se selecciona de acuerdo con la invención preferiblemente de polímeros termoplásticos. "Polímeros termoplásticos", también denominados termoplásticos, significan en el marco de la invención polímeros que se pueden procesar termoplásticamente, es decir, polímeros que se pueden conformar plásticamente mediante calentamiento. A este respecto los polímeros termoplásticos se caracterizan porque se pueden conformar plásticamente repetidamente mediante calentamiento. Entre los polímeros termoplásticos se encuentran también de acuerdo con la invención elastómeros termoplásticos. Principalmente se pueden usar termoplásticos de cualquier tipo en el procedimiento de acuerdo con la invención. Se puede encontrar una lista de termoplásticos adecuados en Kunststoff-Taschenbuch, editor Saechtling, 1989. Se conocen en general procedimientos para la preparación de
20 estos termoplásticos y se pueden adquirir comercialmente muchos termoplásticos. Ejemplos de termoplásticos adecuados son poliamidas, poliésteres como poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno), poliuretanos, policarbonatos, polímeros aromáticos de vinilo como poliestirenos así como copolímeros y mezclas de los mismos.

Con especial preferencia de acuerdo con la invención el al menos un polímero (A) se selecciona de polímeros que se pueden preparar mediante policondensación. Estos se denominan también policondensados. Policondensación significa la polimerización mediante una etapa de condensación repetida con disociación simple, es decir, compuestos de bajo peso molecular como, por ejemplo, agua. A los policondensados usados más frecuentemente pertenecen poliamidas, poliésteres y policarbonatos. Además se preparan algunos polímeros de grandes prestaciones mediante policondensación, por ejemplo, polietercetonas, polieteretercetonas, poliariletercetonas, poliimididas, polisulfonas, polietersulfonas y polifenilsulfonas y poli(sulfuros de fenileno).
30

35 Otros polímeros adecuados son poliolefinas como homo- y copolímeros de polietileno y/o homo- o copolímeros de polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(met)acrilatos y mezclas de los polímeros termoplásticos enumerados en este párrafo y previamente.

Algunos polímeros termoplásticos preferidos se describen detalladamente a continuación.

1. Poliamidas

40 Poliamidas, que se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención, presentan normalmente un índice de viscosidad (viscosidad inherente, anteriormente índice de Staudinger) de 90 a 350 ml/g, preferiblemente de 110 a 240 ml/g, determinado según norma ISO 307 en solución al 0,5% en peso del polímero en ácido sulfúrico al 96% a 25° C.

45 Se usan preferiblemente polímeros semicristalinos o amorfos con pesos moleculares M_w de al menos 5000 g/mol, estos se describen por ejemplo en los documento US 2.071.250, US 2.071.251, US 2.130.523, US 2.130.948, US 2.241.322, US 2.312.966, US 2.512.606 y US 3.393.210.

Ahí se describen, por ejemplo, poliamidas que se prepararon a partir de anillos de lactama de 7 a 13 miembros, por ejemplo, a partir de policaprolactama, policaprilolactama y poliauroolactama y también poliamidas, que se obtuvieron mediante reacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas.

50 Como ácidos dicarboxílicos se pueden usar, por ejemplo, ácidos alcanodicarboxílicos con 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente con 6 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos. En estos se encuentran ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

55 Son diaminas especialmente adecuadas alcanodiaminas con 6 a 12 átomos de carbono, preferiblemente con 6 a 8 átomos de carbono así como m-xilendiamina, di(4-amino-fenil)metano, di(4-aminociclohexil)metano, 2,2-di(4-aminofenil)propano o 2,2-di(4-aminociclohexil)propano.

Poliamidas preferidas son polihexametilenadipamida, polihexametilensebazamida y policaprolactama y también Nylon-6/6,6, de forma particular con una proporción de 5 a 95% en peso de unidades de caprolactama. Son especialmente preferidas policaprolactama (poliamida -6 o Nylon-6) y polihexametilenadipamida (poliamida-6,6 o Nylon-6,6). Estos compuestos se obtienen comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial Ultramid® B y Ultramid® A de BASF SE.

Adicionalmente se deben citar poliamidas que se pueden obtener, por ejemplo, mediante condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a temperaturas elevadas (Nylon-4,6). Se describen procedimientos de preparación para poliamidas con esta estructura, por ejemplo, en los documentos EP 38094A, EP 38582A y EP 39524A. Se pueden obtener otras poliamidas adecuadas mediante copolimerización de dos o más de los monómeros citados previamente. Son igualmente adecuadas mezclas de más de una poliamida, pudiendo ajustarse la relación de mezcla según se desee.

Otras poliamidas que presentan ventajas especiales son copoliamidas parcialmente aromáticas como Nylon-6/6T y Nylon-6,6/6,T, que presentan un contenido en triamina de menos de 0,5% en peso, preferiblemente menor de 0,3% en peso, referido al peso molecular (documento EP 299 444 A). Copoliamidas parcialmente aromáticas con bajo contenido en triamina se pueden preparar mediante los procedimientos descritos en los documentos EP 129 195 A y EP 129 196 A.

Otras poliamidas adecuadas comprenden poliamidas incoloras basadas en poliamida-6,6 que contienen estabilizadores adecuados como aminas. Estos compuestos se pueden adquirir como productos Ultramid®AE de BASF SE. Poliamidas igualmente adecuadas son mezclas reforzadas con fibra de vidrio basadas en poliamida-6. Tales productos se pueden adquirir comercialmente como Ultramid®BE de BASF SE.

2. Poliésteres

Normalmente se usan poliésteres basados en ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos dihidroxílicos alifáticos y/o aromáticos.

Un primer grupo de poliésteres preferidos son poli(tereftalatos de alquileo), cuyo resto alcohol presenta de 2 a 10 átomos de carbono.

Poli(tereftalatos de alquileo) de este tipo son conocidos. Su cadena principal contiene un anillo aromático que se deriva de ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático puede estar sustituido, por ejemplo, mediante halógeno como cloro o bromo, o con grupos alquilo C₁-C₄ como grupos metilo, etilo, iso- o n-propilo o n-, iso- o terc-butilo.

Estos poli(tereftalatos de alquileo) se pueden obtener de forma conocida mediante reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus ésteres o derivados que forman éster con compuestos dihidroxílicos alifáticos.

Ácidos dicarboxílicos preferidos son ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido tereftálico y ácido isoftálico o mezclas de los mismos. Hasta 32% en moles, preferiblemente no más de 10% en moles de ácidos dicarboxílicos aromáticos se puede reemplazar con ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico y ácido ciclohexanodicarboxílico. Los datos de % en mol se refieren al peso molecular total del polímero.

Compuestos dihidroxílicos alifáticos preferidos son dioles con 2 a 8 átomos de carbono, de forma particular 1,2-etandiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol o una mezcla de los mismos.

Son poliésteres especialmente preferidos poli(tereftalatos de alquileo) obtenidos a partir de alcanodioles con 2 a 6 átomos de carbono. Entre estos son especialmente preferidos poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno) y mezclas de los mismos. Son igualmente preferidos PET (poli(tereftalato de etileno) y/o PBT (poli(tereftalato de butileno)), que contienen como unidades de monómero adicionales hasta 1% en peso, preferiblemente hasta 0,75% en peso de 1,6-hexanodiol y/o 2-metil-1,5-pentanodiol. Los datos en porcentaje en peso se refieren al peso total del poli(tereftalato de alquileo).

El índice de viscosidad de los poliésteres se encuentra normalmente en el intervalo de 50 a 220, preferiblemente de 80 a 160, determinado en una solución al 0,5% en peso del poliéster en una mezcla de fenol y o-diclorobenceno en relación en peso de 1:1 a 25° C según norma ISO 1628.

Son especialmente preferidos poliésteres cuya cantidad en grupos terminales carboxi es hasta 100 meq/kg de poliéster, preferiblemente hasta 50 meq/kg de poliéster y de forma particular hasta 40 meq/kg de poliéster. Los poliésteres de este tipo se pueden preparar por ejemplo según el procedimiento del documento DE 44 01 055 A. El contenido en grupos carboxi en el extremo se determina normalmente mediante procedimientos de valoración, por ejemplo, mediante potenciometría.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención composiciones adecuadas comprenden también mezclas de poliésteres, que son distintas de PBT, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (PET) y/o policarbonato. La relación,

por ejemplo, de poli(tereftalato de etileno) y/o de policarbonato en la mezcla se encuentra a este respecto preferiblemente hasta 50% en peso, de forma particular de 10 a 30% en peso basado en 100% en peso del peso total de (A).

5 Poliésteres adecuados para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención comprenden también poliésteres biodegradables como copolíesteres alifáticos aromáticos aleatorios basados, por ejemplo, en ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, 1,4-butanodiol y 1,3-butanodiol. Estos productos no son solo biodegradables, sus monómeros se pueden obtener también a partir de fuentes renovables. Poliésteres biodegradables son, por ejemplo, los que se pueden obtener como la marca Ecoflex[®] de BASF SE.

10 Es también ventajoso usar materiales de reciclado, por ejemplo PET, dado el caso en mezcla con otros poli(tereftalatos de alquileno) como PBT.

Los materiales reciclados se pueden usar bien peletizados o como material molido. Debido a que los poliésteres durante el procesamiento debido a trazas de humedad sufren escisión hidrolítica, es recomendable secar el material reciclado previamente. El contenido en humedad residual tras el secado se encuentra preferiblemente en 0,01 a 0,7%, de forma particular en 0,2 a 0,6%, referido al peso total del poliéster.

15 Un grupo adecuado adicional de poliésteres son poliésteres completamente aromáticos, que se preparan a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos y compuestos dihidroxílicos aromáticos.

20 Ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son los compuestos indicados previamente para la preparación de poli(tereftalatos de alquileno). Se prefieren mezclas de 5 a 100% en moles de ácido isoftálico y de 0 a 95% en moles de ácido tereftálico, de forma particular de 50 a 80% en moles de ácido tereftálico y con 20 a 50% en moles de ácido isoftálico, referido a la mezcla.

3. Policarbonatos

25 Como el al menos un polímero (A) se pueden usar homopolicarbonatos o copolicarbonatos. Se usan preferiblemente homo- o copolicarbonatos con bisfenol A. Se pueden ramificar policarbonatos adecuados de forma conocida, por ejemplo, mediante la inclusión de 0,05 a 2,0% en moles, en base a la cantidad de bisfenol total de un compuesto al menos trifuncional, por ejemplo, de un compuesto que presenta tres o más grupos OH fenólicos.

Policarbonatos preferidos presentan pesos moleculares M_w (media de la masa) de 10000 a 200000 g/mol, preferiblemente de 20000 a 80000 a/mol.

30 Los policarbonatos se pueden preparar, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con fosgeno en la interfase o con fosgeno en fase homogénea (conocido como procedimiento de la piridina), y en cualquier caso se puede ajustar el peso molecular deseado de forma conocida mediante uso de una cantidad adecuada de un interruptor de cadena.

35 Son especialmente preferidas poliamidas de acuerdo con la invención, de forma particular poliamida-6,6 y poliamida-6. Estas poliamidas se pueden adquirir, por ejemplo, con los nombre comerciales Ultramid[®] en BASF SE. Igualmente son preferidos de acuerdo con la invención poliésteres, de forma particular poli(tereftalatos de butileno) (PBT). Tales PBT se pueden adquirir con las marca Ultradur[®] en BASF SE. Igualmente son especialmente preferidos policarbonatos. Adicionalmente se prefieren copolímeros que contienen poliamida, poliéster y/o policarbonato y mezclas de los mismos. Es especialmente preferido el al menos un polímero (A) seleccionado del grupo constituido por poliamidas, poliésteres, policarbonatos, copolímeros que contienen poliamida, poliéster y/o policarbonato y mezclas de estos homopolímeros y/o copolímeros.

40 Las mezclas de polímeros que se pueden preparar según el procedimiento de acuerdo con la invención contienen normalmente de 1 a 99,9% en peso de al menos un polímero (A), preferiblemente de 5 a 99,9% en peso y con especial preferencia de 8 a 99,9% en peso de al menos un polímero (A), referido al peso total de la mezcla de polímeros. Como (A) se pueden usar uno, dos o más polímeros. Si se usan dos o más polímeros como (A), se puede usar en la etapa (a) una mezcla de gránulos de dos o más polímeros, sin embargo se puede también en primer lugar preparar a partir de dos o más polímeros un granulado de mezcla, cuyas partículas contienen una
45 mezcla de dos o más polímeros, por ejemplo mediante extrusión conjunta. Se pueden usar también conjuntamente granulados mixtos y granulados de un polímero.

50 El contenido del al menos un componente (B) adicional en la mezcla de polímeros se encuentra normalmente en 0,1 a 99% en peso, preferiblemente en 0,1 a 95% en peso y de forma particularmente preferida en 0,1 a 92% en peso, referido al peso total de la mezcla de polímeros. La cantidad del al menos un polímero (A) en las mezclas de polímeros de acuerdo con la invención se encuentra normalmente en 1 a 99,9% en peso, preferiblemente en 5 a 99,9% en peso y de forma particularmente preferida en 8 a 99,9% en peso, referido al peso total de las mezclas de polímeros.

55 Los intervalos citados previamente para las concentraciones comprenden a este respecto las mezclas de polímeros en sentido estricto así como también las denominadas mezclas madre como productos intermedios, en las que el componente (B) se proporciona en forma muy enriquecida en (A).

Normalmente la mezcla de polímeros contiene de 50 a 99,9% en peso de al menos un polímero (A) y de 0,1 a 50% en peso de componente (B), preferiblemente de 90 a 99,9% en peso de al menos un polímero (A) y de 0,1 a 10% en peso de componente (B) y con especial preferencia la mezcla de polímeros contiene de 95 a 99,9% en peso de al menos un polímero (A) y de 0,1 a 5% en peso de componente (B), referido respectivamente al peso total de la mezcla de polímeros.

Como componente (B) se pueden usar principalmente todos los compuestos y sustancias que en forma adecuada, por ejemplo, como solución, como coloide, como dispersión, suspensión o emulsión, se pueden pulverizar. A estos pertenecen compuestos orgánicos e inorgánicos de bajo peso molecular, compuestos orgánicos de alto peso molecular como polímeros, compuestos inorgánicos de alto peso molecular como soles de sílice etc. Adicionalmente se pueden aplicar partículas de tamaño nanométrico orgánicas e inorgánicas con el procedimiento de acuerdo con la invención. Partículas de tamaño nanométrico orgánicas son, por ejemplo, látex de polímeros, partículas de tamaño nanométrico inorgánicas pueden ser, por ejemplo, óxidos metálicos de partícula fina.

El al menos un componente (B) se selecciona preferiblemente de acuerdo con la invención de partículas de tamaño nanométrico y/o polímeros.

Las partículas de tamaño nanométrico presentan normalmente un diámetro de partícula medio ponderado (también designado como tamaño de partícula) (valor D_{50}) de 1 a 500 nm, preferiblemente de 1 a 250 nm, más preferiblemente de 1 a 100 nm, con especial preferencia de 1 a 50 nm, y con particular preferencia de 1 a 20 nm. El tamaño de partícula promedio y la distribución de tamaños de partícula se pueden determinar mediante dispersión de luz dinámica, ultracentrifugas (especialmente adecuadas para la determinación del diámetro de partícula medio de soluciones coloidales), fraccionamiento del campo de flujo (field flow fractionation) o por microscopía de electrones (TEM y/o SEM). Se pueden usar a este respecto partículas de tamaño nanométrico con distribución del tamaño de partículas estrecho así como ancho.

Las partículas de tamaño nanométrico presentan preferiblemente una relación de longitud (mayor dimensión de la partícula de tamaño nanométrico) a diámetro (dimensión más pequeña de la partícula de tamaño nanométrico) de 1 a 50, preferiblemente de 1 a 20, con especial preferencia de 1 a 7 y de forma particular de 1 a 3.

Principalmente se pueden usar todos los materiales conocidos por el especialista en la técnica como partículas de tamaño nanométrico como el al menos un componente (B) adicional. A estos pertenecen partículas de tamaño nanométrico que contienen carbono como fullerenos, nanotubos de carbono y negro de carbón, óxidos e hidratos de óxidos de metales y semimetales, metales y sulfuros metálicos.

Son conocidos por el especialista en la técnica procedimientos para la preparación de partículas de tamaño nanométrico. Mediante procedimientos mecánico-físicos se pueden obtener según la estrategia Top-Down a partir de partículas de tamaño micrométrico partículas de tamaño nanométrico, este procedimiento es de uso, por ejemplo, en la preparación de partículas de tamaño nanométrico metálicas y cerámicas. A este respecto se trituran partículas de tamaño micrométrico, por ejemplo, mediante molienda en molinos de esferas de alta energía o mediante molienda con reactivo. Procedimientos de preparación químico-físicos siguen la estrategia bottom-up, donde se consiguen estructuras más complejas a partir de átomos o moléculas, dado el caso constituidos con aprovechamiento de mecanismos de autoorganización de átomos/moléculas. Entre estos se encuentran, por ejemplo, el procedimiento sol-gel llevado a cabo en fase líquida, procesos hidrotérmicos y procedimientos de precipitación así como procedimientos llevados a cabo en la fase gas como procedimiento de plasma, hidrólisis con llama y pirólisis por pulverización. Muchas partículas de tamaño nanométrico se adquieren también comercialmente, por ejemplo, en forma de soluciones coloidales (soles).

Procedimientos para la preparación de soles son conocidos por el especialista en la técnica y se describen, por ejemplo, en Her, Ralph K. "The Chemistry of Silica", capítulo 4: "Colloidal Silica-Concentrated Sols", John Wiley & Sons, Nueva York, 1979, ISBN: 0-471-02404-X, páginas 331-343.

Procedimientos sol-gel para la preparación de óxidos y/o hidratos de óxidos de metales y/o semimetales son conocidos por el especialista en la técnica. Tales procedimientos sol-gel se describen, por ejemplo, en Sanchez y col., Chemistry of Materials 2001, 13, 3061-3083.

De acuerdo con la invención se prefieren las partículas de tamaño nanométrico seleccionadas de óxidos y de hidratos de óxidos de metales y semimetales, de forma particular de los óxidos e hidratos de óxidos de Si, Ti, Fe, Ba, Zr, Zn, Al, Ga, In, Sb, Bi, Cu, Ge, Hf, La, Li, Nb, Na, Ta, Y, Mo, V, Sn y mezclas de los mismos. Son especialmente preferidas las partículas de tamaño nanométrico seleccionadas de los óxidos e hidratos de óxidos de Si, Ti, y Ba, de forma particular de Si.

Los polímeros usados como el al menos un componente (B) adicional se pueden preparar como soluciones, estos pueden presentarse sin embargo también como partículas de tamaño nanométrico, por ejemplo, prepararse mediante polimerización en emulsión o microemulsión. Finalmente es válido particularmente para polímeros reticulados. De acuerdo con la invención se prefiere usar polímeros reticulados y/o hiperreticulados como el al

menos un componente (B) adicional. Adicionalmente los polímeros usados como (B) preferiblemente se seleccionan de polietileniminas, polieteraminas y mezclas de los mismos.

La característica "hiperramificado" significa en el marco de la presente invención, que el grado de ramificación DB (degree of branching) de los polímeros en cuestión, que se define como $DB (\%) = 100 \times (T + Z) / (T + Z + L)$, en la que T significa la cantidad media de unidades monoméricas unidas en el extremo, Z es la cantidad media de unidades monoméricas que forman ramificaciones y L la cantidad media de unidades monoméricas unidas linealmente en las macromoléculas de los polímeros respectivos, es de 10 a 98 %, preferiblemente de 25 a 90 % y con especial preferencia de 30 a 80%.

En el marco de la presente invención se tienen en cuenta con especial preferencia polietileniminas hiperramificadas de alta funcionalidad, polieteraminas hiperramificadas y mezclas de las mismas como al menos un componente (B) adicional.

Por una polietilenimina hiperramificada de alta funcionalidad se entiende en el marco de esta invención un producto que además de grupos amino secundarios y terciarios, que forman el esqueleto de polímero, presentan adicionalmente en promedio en el extremo o lateralmente al menos tres, preferiblemente al menos seis, de forma particular preferiblemente al menos diez grupos funcionales. Los grupos funcionales se tratan preferiblemente de grupos amino primarios. La cantidad de grupos funcionales que se encuentran en extremo o lateralmente no se ve limitada principalmente por arriba, pero productos con cantidad muy alta de grupos funcionales pueden presentar propiedades no deseadas como, por ejemplo, alta viscosidad o mala solubilidad. Las polietileniminas hiperramificadas de alta funcionalidad de la presente invención no presentan preferiblemente más de 500 grupos funcionales en el extremo o lateralmente, de forma particular no más de 100 grupos en el extremo o lateralmente.

Por polietileniminas en el sentido de la presente invención se debe entender tanto homopolímeros como también copolímeros que se pueden obtener por ejemplo según los procedimientos de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry "Aziridines", versión electrónica (artículo publicado el 15.12.2006) o según el documento WO-A 94/12560.

Los homopolímeros se pueden obtener preferiblemente mediante polimerización de etilenimina (aziridina) en solución acuosa u orgánica en presencia de compuestos que se escinden en medio ácido, ácidos o ácidos de Lewis. Tales homopolímeros son polímeros ramificados, que contienen por lo general grupos amino primarios, secundarios y terciarios en relación de aproximadamente 30% a 40% a 30%. La distribución de grupos amino se puede determinar mediante espectroscopía de RMN ¹³C.

Como comonómeros se usan preferiblemente compuestos que presentan al menos dos funciones amino. Como comonómeros adecuados son de citar, por ejemplo, alquilendiaminas con 2 a 10 átomos de C en el resto alquileo, prefiriéndose etilendiamina y propilendiamina. Comonómeros adecuados adicionales son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilentetramina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, dihexametilentriamina, aminopropiletilendiamina y bisaminopropiletilendiamina.

Las polietileniminas presentan normalmente un peso molecular medio (media ponderada) en el intervalo de 100 a 3.000.000, de forma particular de 800 a 2.000.000 g/mol.

Las polietileniminas obtenidas mediante polimerización catalizada de aziridinas presentan a este respecto normalmente un peso molecular medio ponderado en el intervalo de 800 a 50.000 g/mol, de forma particular de 1.000 a 30.000 g/mol. Polietileniminas de alto peso molecular se pueden obtener de forma particular mediante reacción de las polietileniminas citadas con compuestos de alquilación difuncionales como, por ejemplo, clorometiloxirano o 1,2-dicloroetano o mediante ultracentrifugación de polímeros con una distribución de peso molecular amplia como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 873371 y EP-A 1177035, o mediante reticulación.

Adicionalmente son adecuadas como componente (B) polietileniminas reticuladas, que se pueden obtener mediante reacción de polietileniminas con reticulantes bi- o polifuncionales, que presentan como grupo funcional al menos una unidad de halogenohidrina, glicidilo, aziridina, isocianato o un átomo de halógeno. Como ejemplos son de citar epiclorhidrina o bisclorhidrinéter de polialquilenglicoles con 2 a 100 unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno así como los compuestos que se citan en los documentos DE-A 19 93 17 20 y US 4 144 123. Procedimientos para la preparación de polietileniminas reticuladas son, entre otros, conocidos de los documentos anteriormente citados así como de los documentos EP-A 895 521 y EP-A 25 515. Las polietileniminas reticuladas presentan normalmente un peso molecular medio de más de 20.000 g/mol.

Adicionalmente se tienen en cuenta como componente (B) polietileniminas injertadas, en donde como agente de injerto se pueden usar todos los compuestos que pueden reaccionar con los grupos amino o imino de las polietileniminas. Agentes de injerto adecuados y procedimientos para la preparación de polietileniminas injertadas se recogen, por ejemplo, en el documento EP-A 675 914.

Son polietileniminas igualmente adecuadas polímeros amidados que se pueden obtener normalmente mediante reacción de polietileniminas con ácidos carboxílicos, sus ésteres o anhídridos, amidas de ácido carboxílico o halogenuros de ácido carboxílico. Según la proporción de átomos de nitrógeno amidados en la cadena de

polietilenimina se pueden reticular los polímeros amidados posteriormente con los reticulantes citados. Preferiblemente se amidan a este respecto hasta el 30% de las funciones amino, de este modo se encuentran disponibles para una reacción de reticulación subsiguiente átomos de nitrógenos primarios y/o secundarios suficientes.

- 5 Además son adecuadas polietileniminas alcoxiladas, que se pueden obtener por ejemplo mediante reacción de polietilenimina con óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno. También se pueden reticular a continuación tales polimerizados alcoxilados.

- 10 Como otras polietileniminas adecuadas como componente (B) son de citar polietileniminas que contienen grupos hidroxilo y polietileniminas anfóteras (inclusión de grupos aniónicos) así como polietileniminas lipófilas, que se obtienen por lo general mediante inclusión de restos de hidrocarburos de cadena larga en la cadena de polímero. Son conocidos por el especialista en la técnica procedimientos para la preparación de tales polietileniminas de modo que sobra indicar más particularidades.

- 15 Las polietileniminas usadas como componente (B) presentan preferiblemente un peso molecular medio ponderado, determinado por dispersión de luz, de 800 a 50000 g/mol, con especial preferencia de 1000 a 40000 g/mol, de forma particular de 1200 a 30000 g/mol. El peso molecular medio (media ponderada) se determina preferiblemente mediante cromatografía de exclusión molecular con pululano como patrón en una solución acuosa (agua; 0,02 mol/l de ácido fórmico; 0,2 mol/l de KCl).

- 20 Es favorable una cantidad de amina determinada según la norma DIN 53176 de las polietileniminas usadas como componente (B) en el intervalo de 50 a 1000 mg de KOH/g. Preferiblemente la polietilenimina usada como componente (B) presenta una cantidad de amina de 100 a 900 mg de KOH/g según DIN 53176, con muy especial preferencia de 150 a 800 mg de KOH/g.

- 25 Por una polieteramina hiperramificada de alta funcionalidad se entiende en el marco de esta invención un polímero que además de los grupos éter y los grupos amino, que forman el esqueleto del polímero, presentan adicionalmente en promedio en extremo o lateralmente al menos tres, preferiblemente al menos seis, de forma particular preferiblemente al menos diez grupos funcionales. Los grupos funcionales se tratan preferiblemente de grupos OH. La cantidad de grupos funcionales que se encuentran en extremo o lateralmente no se ve limitada principalmente hacia arriba, pero productos con cantidad muy alta de grupos funcionales pueden presentar propiedades no deseadas como, por ejemplo, alta viscosidad o mala solubilidad. Los polieteraminapoliolos hiperramificados de alta funcionalidad de la presente invención no presentan preferiblemente más de 500 grupos funcionales en el extremo o lateralmente, de forma particular no más de 100 grupos en el extremo o lateralmente.

Las polieteraminas pueden obtenerse mediante reacción de

- al menos una amina terciaria con grupos hidroxilo funcionales, de forma particular al menos una di-, tri- o tetraalcanolamina, de forma opcional en presencia de
- aminas secundarias que portan grupos hidroxilo como sustituyente, de forma particular dialcanolaminas y/o
- 35 opcionalmente en presencia de
- polieterpoliols difuncionales o superiores,

en donde la reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador de transesterificación y esterificación.

- 40 Adicionalmente se puede obtener una configuración preferida adicional de los polímeros usados como componente (B) mediante reacción adicional de polieteraminas obtenidas como se citó previamente mediante reacción con óxido de etileno y/o óxido de propileno y/o óxido de butileno, de forma particular polietileniminas con un bloque de poli(óxido de etileno) interior y con un bloque de poli(óxido de propileno) exterior como se describe en la solicitud de patente europea con la referencia 07120395.4 así como polietileniminas alcoxiladas como se describe en la solicitud de patente europea con la referencia 07120393.9.

- 45 Preferiblemente la polieteramina usada como componente (B) presenta en promedio al menos 3 grupos OH funcionales por molécula, es decir, la funcionalidad OH media es al menos 3. Se prefiere especialmente la polieteramina usada como componente (B) que se obtiene mediante reacción de al menos una trialcanolamina opcionalmente con dialcanolaminas y/o opcionalmente con polieteroles difuncionales o superiores.

- 50 Las polieteraminas (B) hiperramificadas son terminadas tras la reacción, por ejemplo sin modificación adicional, con grupos hidroxilo. Estas se disuelven bien en distintos disolventes.

Ejemplos de tales disolventes son hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo)alifáticos y sus mezclas, hidrocarburos halogenados, cetonas, ésteres y éteres.

Es favorable un índice de OH determinado según norma DIN 53340 de la polieteramina usada como componente (B) en el intervalo de 50 a 1000 mg de KOH/g. Preferiblemente el componente B) presenta un índice de OH de 100 a 900 mg de KOH/g según DIN 53240, muy preferiblemente de 150 a 800 mg de KOH/g.

5 El peso molecular medio ponderado M_w de la polieteramina usada como componente (B) se encuentra en la mayor parte de los casos entre 1000 y 50000, preferiblemente de 2000 a 300000 g/mol, el peso molecular medio numérico M_n de 500 a 50000, preferiblemente entre 1000 y 40000 g/mol, medido mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) con hexafluoroisopropanol como fase móvil y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) como patrón.

10 En la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se proporciona al menos otro componente (B) en forma de una solución y/o dispersión líquida en un medio de dispersión. El medio de dispersión es a este respecto normalmente igualmente líquido.

15 Líquido significa en el marco de la presente invención que la solución/dispersión o bien el medio de dispersión puede fluir y se puede atomizar con ayuda del atomizador seleccionado en pequeñas gotitas. Como dispersiones se designan en el marco de la presente invención mezclas de varias fases con al menos una fase líquida y al menos una fase líquida y/o sólida adicional, por ejemplo emulsiones y suspensiones. Como suspensión se entiende en el marco de la presente invención una dispersión de partículas sólidas en una fase líquida, de forma particular suspensiones de partículas de tamaño nanométrico o polímeros en forma de partículas. Son emulsiones mezclas de varias fases de acuerdo con la invención con al menos dos fases líquidas.

20 El medio de dispersión se selecciona normalmente de disolventes y mezclas de disolventes, por ejemplo de agua, alcoholes C_1 a C_6 alifáticos, hidrocarburos aromáticos dado el caso alquilados, hidrocarburos (ciclo)alifáticos, ésteres alquílicos de ácido alcanoico, cetonas, ésteres alquílicos de ácido alcanoico alcoxilados, hidrocarburos halogenados y mezclas de los mismos.

Son especialmente preferidos bencenos y naftalenos alquilados una o varias veces, cetonas, ésteres alquílicos de ácido alcanoico y ésteres alquílicos de ácido alcanoico alcoxilados así como sus mezclas.

25 Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellas que comprenden sobre todo hidrocarburos C_7 a C_{14} aromáticos y pueden comprender un intervalo de fusión de 110 a 300° C, son especialmente preferidos tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumol, tetrahidronaftaleno y mezclas que contienen estos.

30 Ejemplos de estos son las marcas Solvesso® de la compañía ExxonMobil Chemical, especialmente Solvesso® 100 (n° CAS 64742-95-6, sobre todo compuestos aromáticos C_9 y C_{10} , intervalo de punto de ebullición aproximadamente 154-178° C), 150 (intervalo de punto de ebullición aproximadamente 182-207° C) y 200 (n° CAS 64742-94-5), así como las marcas ShellSol® de la compañía Shell. Mezclas de hidrocarburos en parafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos se adquieren también en el mercado con las denominaciones aceite de cristal (por ejemplo, aceite de cristal 30, intervalo de punto de ebullición aproximadamente 158-198° C o aceite de cristal 60: n° CAS 64742-82-1), gasolina diluyente (por ejemplo igualmente n° CAS 64747-82-1) o nafta disolvente (ligera: intervalo de punto de ebullición aproximadamente 155-180° C, pesada: intervalo de punto de ebullición aproximadamente 225-300°). El contenido en compuestos aromáticos de tales mezclas de hidrocarburos es por lo general de más de 90% en peso, preferiblemente de más de 95, con especial preferencia de más de 98 y con muy especial preferencia de más de 99% en peso. Puede ser apropiado usar mezclas de hidrocarburos con un contenido especialmente reducido en naftaleno.

40 Hidrocarburos halogenados son, por ejemplo, clorobenceno y diclorobenceno o sus mezclas isoméricas.

Son ésteres, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato-2 de 1-metoxipropilo y acetato de 2-metoxietilo.

Son éteres, por ejemplo, THF, dioxano así como los dimetil-, dietil- o di-n-butiléteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

45 Son cetonas, por ejemplo, acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, hexanona, iso-butyl-metilcetona, heptanona, ciclopentanona, ciclohexanona o cicloheptanona.

Hidrocarburos (ciclo)alifáticos son, por ejemplo, decalina, decalina alquilada y mezclas isoméricas de alcanos de cadena lineal o ramificada y/o cicloalquino.

50 Adicionalmente se prefieren acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de 2-metoxietilo, 2-butanona, isobutil-metilcetona así como sus mezclas, de forma particular con las mezclas de hidrocarburos aromáticas citadas anteriormente.

Tales mezclas se pueden preparar en la relación de volumen de 5:1 a 1:5, preferiblemente en la relación de volumen 4:1 a 1:4, con especial preferencia en la relación en volumen 3:1 a 1:3 y con muy especial preferencia en la relación en volumen de 2:1 a 1:2.

Disolventes preferidos son acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, iso-butilmetilcetona, 2-butanona, marcas Solvesso® y xileno.

Adicionalmente como disolventes adecuados pueden ser para las polieterminas, por ejemplo, agua, alcoholes, como metanol, etanol, butanol, mezclas de alcohol/agua, acetona, 2-butanona, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, carbonato de etileno o carbonato de propileno.

La solución y/o dispersión preparada en la etapa (b) y usada en la etapa (c) de al menos un componente (B) adicional contiene normalmente de 1 a 50% en peso al menos un componente (B) adicional, preferiblemente de 5 a 50% en peso y con especial preferencia de 5 a 30% en peso, referido al peso total de la solución/dispersión usada. La solución/dispersión puede contener uno, dos o varios componentes (B).

En la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica una solución y/o dispersión de al menos un componente (B) en forma de gotitas muy finas sobre el al menos un polímero (A) presente como granulado. Las gotitas producidas mediante atomización se depositan sobre la superficie del granulado, y el al menos un componente (B) contenido por ejemplo como partícula de tamaño nanométrico en las gotitas se aplica en estado dispersado sobre el granulado. El medio de dispersión preferiblemente líquido, usado para la preparación de la dispersión y/o solución de (B), se separa a continuación, normalmente mediante secado del granulado. Mediante la mezcla en masa fundida subsiguiente del granulado recubierto con (B) se puede conseguir una homogenización adicional de la mezcla que comprende (A) y (B). De forma particular se pueden preparar de esta forma materiales compuestos de tamaño nanométrico de polímeros (mezclas de polímeros y partículas de tamaño nanométrico) con partículas de tamaño nanométrico claramente menos aglomeradas, que pueden presentar mejores propiedades reológicas, mecánicas y térmicas.

Como atomizadores se pueden usar los dispositivos habituales conocidos por el especialista en la técnica como boquillas de presión de una sustancia, boquillas que forman turbulencia y chorro (atomizadores hidráulicos) así como boquillas que forman lamelas, atomizadores de dos sustancias con mezcla exterior o interior (atomizadores neumáticos), atomizadores de rotación y atomizadores de ultrasonidos. Una revisión sobre la técnica de atomización conocida por el especialista en la técnica se puede encontrar, por ejemplo, en Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8ª edición, 2008, editores D.W. Green y R.H. Perry, páginas 14-93 a 14-95. De acuerdo con la invención se prefieren usar atomizadores en la etapa (c) que generan gotas con un diámetro medio de 0,5 a 100 µm, calculado a partir de la distribución de tamaño de partículas determinada mediante dispersión de luz dinámica. Esta determinación se puede llevar a cabo por ejemplo con el equipo Spraytec de la compañía Malvern.

De acuerdo con la invención se prefieren usar en la etapa (c) atomizadores de ultrasonidos, también conocidos como nebulizadores de ultrasonidos. Los atomizadores de ultrasonidos son de uso en distintos ámbitos, por ejemplo como nebulizadores de agua para la humectación del aire o para fines médicos en inhaladores. Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ofrecen sistemas de ultrasonidos adecuados, por ejemplo, por parte de la compañía SONOSYS® Ultraschallsysteme GmbH, Neuenbürg (Alemania). Se entiende de acuerdo con la invención por atomizadores de ultrasonidos equipos que trabajan en un intervalo de frecuencia de 25 kHz a 5 MHz. De acuerdo con la invención se prefiere operar el atomizador de ultrasonidos en la etapa (c) en el intervalo de frecuencia de 750 kHz a 3 MHz. Este intervalo de frecuencia se designa como Megasonic.

Se prefieren usar de acuerdo con la invención medios de dispersión con una tensión superficial de 35 a 100 mN/m, determinada a 25° C. Se prefieren igualmente medios de dispersión con una viscosidad de 0,1 a 500 mPas, con especial preferencia de 1 a 100 mPas, medida a la temperatura de uso, es decir, a la temperatura que impera en la atomización. Medios de dispersión adecuados son, por ejemplo, agua y mezclas de disolvente(s) y agua con una tensión superficial de 35 a 100 mN/m, medido a 25° C. Esto se prefiere de forma particular con uso de un atomizador de ultrasonidos, ya que es especialmente ventajoso para la solución/dispersión del al menos un componente (B) adicional usar medios de dispersión con viscosidades y tensiones superficiales similares a las del agua.

La etapa (c) puede llevarse a cabo en todos los dispositivos en los que es posible una buena distribución de la niebla de gotitas de la solución y/o suspensión de (B) sobre el polímero que se presenta como granulado, preparada mediante el atomizador, por ejemplo, en columnas. De acuerdo con la invención el granulado se encuentra preferiblemente en la etapa (c) como lecho sólido o lecho fluidizado. El lecho fluidizado se puede generar, por ejemplo, mediante conducción de una corriente de gas inerte, que sirve al mismo tiempo para el secado del granulado que se pulveriza en la etapa (c).

En la etapa (c) se puede usar una solución y/o dispersión que contiene uno, dos o más del al menos un componente (B) adicional, se pueden usar sin embargo también más de una solución/dispersión en la etapa (c), por ejemplo se puede aplicar en primer lugar una solución y/o dispersión de un componente (B) adicional y a continuación una solución y/o dispersión de un segundo componente (B) adicional sobre el granulado y así sucesivamente.

Normalmente se lleva a cabo la etapa (c) hasta que se aplique la cantidad deseada de componente (B) sobre el granulado. Esto dura normalmente de 0,5 a 60 minutos.

Preferiblemente se ajusta la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa (c) con la del medio de dispersión usado para la preparación de la solución y/o dispersión de (B), esto significa que debe ser fácilmente separable el medio de dispersión líquido a las temperaturas que hay en la etapa (c), de forma particular por vaporización ligera.

5 De acuerdo con la invención se prefiere llevar a cabo la etapa (c) a temperaturas de al menos 10° C, preferiblemente de al menos 20° C y con especial preferencia de al menos 30° C.

10 En la etapa (d) se seca el granulado obtenido en la etapa (c). De acuerdo con la invención “secar” significa que se separa el medio de dispersión aplicado sobre el granulado con la solución y/o dispersión de (B). Esto puede realizarse mediante conducción de una corriente de gas inerte. Como “gas inerte” se entiende de acuerdo con la invención una sustancia en forma de gas o mezcla de sustancias, que bien reacciona con el al menos un polímero (A) y con el al menos un componente (B). Esto puede ser diferente en función de la elección de (A) y de (B). Como gas inerte son adecuados, por ejemplo, N₂, He, Ar, en materiales no sensibles al oxígeno también aire.

15 La corriente de gas inerte presenta a este respecto preferiblemente una temperatura de al menos 20° C y con especial preferencia de al menos 100° C. A este respecto la temperatura de la corriente de gas inerte usada se encuentra preferiblemente por debajo de la temperatura de degradación o de la temperatura de transición vítrea o de fusión del al menos un componente (B) así como del al menos un polímero (A).

20 A continuación de la etapa (d) puede ir la etapa (e), en la que se lleva a cabo dado el caso una o varias etapas de conformado. Como etapas de conformado se pueden llevar a cabo todos los procedimientos de procesamiento y procesamiento adicional conocidos por el especialista en la técnica, por ejemplo, mezcla en masa fundida, extrusión, moldeado por soplado, moldeado por inyección, etc. Las mezclas de polímeros preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden procesar conjuntamente también con otros polímeros, de forma particular pueden servir como las denominadas mezclas madre para la incorporación del componente (B) en otros polímeros o mezclas de polímeros. A partir de las mezclas de polímeros preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden producir objetos conocidos del procesamiento de plásticos como fibras, láminas, productos semielaborados cuerpos de moldeo, por ejemplo, artículos domésticos, componentes electrónicos, equipos médicos, componentes para vehículos, carcasas de electrodomésticos, carcasas de componentes electrónicos en automóviles, guardabarros, turbopropulsores, aletas, spoiler, tubos de aspiración, tanques de agua y carcasas de herramientas eléctricas.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de forma continua o en lotes.

A continuación se aclara la invención con ayuda de los ejemplos.

30 **Ejemplo 1:** poliamida con sílice coloidal (de acuerdo con la invención)

Como poliamida se usa la Ultramid[®] B27E (BASF SE, poliamida con un índice de viscosidad IV=150 según norma ISO 307 antes de extrusión). Como partículas de tamaño nanométrico se usó sol de sílice coloidal (Bindzil[®] CC/360 Eka Chemicals) con un diámetro de partícula medio D₅₀ de 8 nm, calculado a partir de la distribución de tamaño de partículas determinada por dispersión de luz dinámica.

35 El granulado de poliamida con un tamaño medio de 0,5 a 2 mm se empaquetó en un lecho fijo de pequeño tamaño a escala de laboratorio. La dispersión del sol de sílice coloidal (30% en peso en agua) se atomizó con un atomizador de ultrasonidos a una frecuencia de 1 MHz (Sonosys megasonic Atomiser mit Slimline Generator) y la niebla de gotas fina se condujo por la carga de lecho fijo durante 2 a 5 minutos. Se condujo simultáneamente una corriente de nitrógeno a una temperatura de 75° C por la carga del lecho fijo para secar el granulado. Después de que hubo finalizado la atomización, se secó el granulado otros 5 minutos en la corriente de nitrógeno y se recogió como producto final. A continuación se extruyó el granulado en un miniextrusor DSM (extrusor de doble husillo) a 280° C con un tiempo de residencia de 1 minuto a 250 revoluciones/minuto. Para algunas medidas se prepararon probetas mediante moldeo por inyección (temperatura de inyección 280° C).

45 **Ejemplo comparativo 1 (C1):** poliamida sin partículas de tamaño nanométrico de sílice (no de acuerdo con la invención)

La poliamida del ejemplo 1 (sin partículas de tamaño nanométrico) se extruyó en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 y se procesó en probetas.

Ejemplo comparativo 2 (C2): poliamida con 1% en peso de partículas de tamaño nanométrico de sílice, en la que se mezcla la masa fundida (no de acuerdo con la invención)

50 La poliamida del ejemplo 1 y la dispersión de sílice coloidal del ejemplo 1 se mezclaron en las condiciones descritas en el ejemplo 1 en el miniextrusor, se incorporó el sol de sílice coloidal en caliente. A esto le siguió la preparación de probetas descrita en el ejemplo 1.

Para la mezcla de polímeros del ejemplo 1 así como del ejemplo comparativo 2 se determinó respectivamente la distribución de tamaños de partículas de tamaño nanométrico por microscopía de electrones en la matriz polimérica (SEM, Scanning Electron Microscope). Los resultados se representan en la tabla 1.

Tabla 1

Fundamento de la función estadística	C2 (no de acuerdo con la invención)	Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)
Cantidad de partículas de tamaño nanométrico estudiadas	1075	803
	Diámetro [μm]	Diámetro [μm]
Valor medio (media numérica)	2,37	0,49
Mediana	2,42	0,44
Mínimo	0,28	0,14
Máximo	5,87	1,69
Desviación estándar	0,99	0,28
Varianza	0,98	0,08
Valor medio (media ponderada)	3,09	0,81

5

En la mezcla de polímeros preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención las partículas de tamaño nanométrico son claramente menores que en la mezcla de polímeros, que se preparó mediante mezcla en masa fundida de partículas de tamaño nanométrico con el polímero. La aplicación de las partículas de tamaño nanométrico en forma de gotitas finas sobre el granulado de polímero reduce la aglomeración de partículas de tamaño nanométrico dando partículas grandes.

10

Con las partículas de injerto preparadas en los ejemplos, 1, C1 y C2 se determinaron las propiedades de tracción en experimentos de alargamiento según la norma ISO 527-2. El módulo E se determinó según la norma ISO 527-2. Los resultados se resumen en la tabla 2. En la tabla se representan además los resultados de la determinación del índice de viscosidad (IV) de la poliamida según la norma DIN 53727 en soluciones al 0,5% en peso en ácido sulfúrico al 96% en peso y del índice de fusión (MVR) según la norma ISO 1133 a 270° C/5 kg de carga.

15

Tabla 2

	C1 (no de acuerdo con la invención)	C2 (no de acuerdo con la invención)	Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)
Poliamida [% en peso]	100	99	99
Partícula de tamaño nanométrico [% en peso]	0	1	1
Total [% en peso]	100	100	100
Preparación:	Extrusión	Mezcla en masa fundida y extrusión	Atomización y extrusión

(continuación)

IV [ml/g]	141	133	135,6
MVR [10 g/min]	51,7	54,1	69,4
Resistencia a la tracción [MPa]	88,1	68,3	89,3
Módulo E [MPa]	2860	2841	2806
Alargamiento de rotura [%]	13,2	2,4	32,1

5 Es obvio que la mezcla de polímeros preparada de acuerdo con la invención muestra un alargamiento de rotura claramente mayor que los dos ensayos comparativos, a este respecto sin embargo la resistencia a la tracción en comparación con la poliamida sin carga prácticamente no se ve influenciada. También el índice de fusión (MVR) es claramente mayor que en la poliamida pura, pero también claramente mayor que en la poliamida que contiene partículas de tamaño nanométrico incorporadas en la masa fundida. Con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar por tanto mezclas de polímeros que contienen partículas de tamaño nanométrico en las que las partículas de tamaño nanométrico se presentan con tamaño claramente menor, es decir, se da menor aglomeración de las partículas de tamaño nanométrico en la preparación de las mezclas, y adicionalmente presentan mejores propiedades mecánicas así como una mejor procesabilidad.

Ejemplos 2a y 2b: poliamida con polietilenimina (de acuerdo con la invención)

15 La poliamida del ejemplo 1 se cargó en una columna con doble camisa. La temperatura fue de aproximadamente 170° C y la columna se lavó durante todo el ensayo con nitrógeno caliente. A la mitad de la columna se encontraba un atomizador de ultrasonidos, con el que se pulverizó la cantidad deseada (15,6 g/h) de polietilenimina (peso molecular M_w : 1300 g/mol; pH 11, viscosidad a 20° C, 20000 Pas, Lupasol® G 20, BASF SE) como solución (10% en peso en agua) con una frecuencia de 1 MHz sobre el granulado de poliamida. Se precalentaron de forma continua cada 300 g de granulado durante 1 h con nitrógeno y se suministraron a la columna por arriba. Se retiraron por abajo cantidades correspondientes del granulado tras paso por la columna y aplicación de la solución de polietilenimina (ejemplo 2a).

20 Una parte del granulado se extruyó a continuación en un miniextursor DSM (extrusor de doble husillo) a 206° C con un tiempo de residencia de 3 minutos a 250 revoluciones/minuto) (ejemplo 2b).

De las muestras de los ejemplos 2a y 2b se midió el índice de fusión así mismo se determinó el índice de viscosidad antes y después de la medida del índice de fluidez en masa fundida como se describió previamente.

25 **Ejemplos comparativos 3a y 3b (C3a-b):** poliamida sin polietilenimina (no de acuerdo con la invención)

Una parte de la poliamida se usó directamente para las medidas (ejemplo comparativo C3a).

Una parte del granulado se extruyó en un miniextursor DSM (extrusor de doble husillo) a 206° C con un tiempo de residencia de 3 minutos a 250 revoluciones/minuto) (ejemplo comparativo C3b).

30 De las muestras de los ejemplos 3a y 3b se midió el índice de fusión así como se determinó el índice de viscosidad antes y después de la medida del índice de fusión como se describió previamente.

Ejemplos comparativos 4a y 4b (C4a-b): poliamida con polietilenimina mezclada en la masa fundida (no de acuerdo con la invención)

35 La poliamida del ejemplo 1 se mezcló en la masa fundida con la solución de polietilenimina del ejemplo 2 con un extrusor de doble husillo a 280° C con un tiempo de residencia de 2 minutos en la masa fundida (ejemplo comparativo C4a).

Una parte del granulado de ejemplo comparativo 4 se extruyó a continuación en un miniextursor DSM (extrusor de doble husillo) a 206° C con un tiempo de residencia de 3 minutos a 250 revoluciones/minuto) (ejemplo comparativo C4b).

40 De las muestras de los ejemplos comparativos 4a y 4b se midió el índice de fusión así como se determinó el índice de viscosidad antes y después de la medida del índice de fusión como se describió previamente.

Los resultados de las medidas de los índices de viscosidad e índices de fusión de los ejemplos 2a-b, ejemplos comparativos 3a-3b y 4a-4b se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

	Componentes	Preparación	Post-tratamiento	IV antes de MVR [mg/g]	MVR a 275° C/5 kg [cm ³ /10 min]	IV tras MVR [ml/g]
C3a	Poliamida	Polímero de partida	Ninguno	165	86,9	145
C3b	Poliamida	Polímero de partida	En el miniextrusor 3 min a 206° C	145	150	130
C4a	Poliamida con polietilenimina	Mezclado en la masa fundida	Ninguno	117	185	123
C4b	Poliamida con polietilenimina	en la masa fundida	En miniextrusor 3 min a 206° C	123	170	130
2a	Poliamida con polietilenimina	De acuerdo con la invención	Ninguno	165,4	125	145,2
2b	Poliamida con polietilenimina	De acuerdo con la invención	En miniextrusor 3 min a 206° C	165,1	134	155,2

- 5 La comparación de C3 con el ejemplo 2 muestra que en las mezclas de polímero preparadas de acuerdo con la invención se da una degradación inferior (mayor índice IV) (C3B respecto a 2b) o bien con la misma degradación el índice de fusión de la mezcla de polímero preparada de acuerdo con la invención es claramente mayor, por tanto estos se pueden procesar mejor termoplásticamente. Si se prepara la mezcla de polímero con la polietilenimina mediante mezclas en masa fundida, entonces tiene lugar una degradación claramente mayor (índice de IV inferior)
- 10 que en la inven-

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de mezclas de polímeros que contienen al menos un polímero (A) y al menos un componente (B) que comprende las etapas de
 - 5 (a) proporcionar (A) como granulado,
 - (b) proporcionar (B) como solución y/o dispersión líquida en un medio de dispersión,
 - (c) aplicar la solución y/o dispersión proporcionada en la etapa (b) como gotitas sobre el granulado proporcionado en la etapa (a) mediante un atomizador,
 - (d) secado del granulado obtenido en la etapa (c) y
 - 10 (e) dado el caso llevar a cabo una o varias etapas de conformado,
 caracterizado porque las gotitas producidas en la etapa c) por el atomizador presentan un diámetro medio D_{50} de 0,5 a 10 μm .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el granulado preparado en la etapa (a) presenta un valor D_{50} de 5 μm a 5 mm, determinado por tamizado.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la etapa (c) se usa un atomizador de ultrasonidos como atomizador.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el atomizador de ultrasonidos se opera en la etapa (c) en el intervalo de frecuencia de 25 kHz a 5 MHz.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la etapa (c) se lleva a cabo a temperaturas de al menos 10 °C.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el granulado se presenta en la etapa (c) como lecho fijo o lecho fluidizado.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la etapa (d) se seca el granulado mediante conducción a su través de una corriente de gas inerte.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el al menos un polímero (A) se selecciona de polímeros termoplásticos.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el al menos un polímero (A) se selecciona de polímeros que se pueden preparar mediante policondensación.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el al menos un polímero (A) se selecciona del grupo constituido por poliamidas, poliésteres, policarbonatos, copolímeros que contienen poliamida, poliéster y/o policarbonato y mezclas de estos homopolímeros y/o copolímeros.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el al menos un componente (B) adicional se selecciona de partículas de tamaño nanométrico y/o polímeros.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque las partículas de tamaño nanométrico usadas como (B) presentan un valor D_{50} de 1 nm a 500 nm.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque las partículas de tamaño nanométrico usadas como (B) se seleccionan de óxidos e hidratos de óxido de metales y semimetales.
14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero usado como (B) se selecciona de polímeros ramificados e hiperramificados.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 14, caracterizado porque el polímero usado como (B) se selecciona de polieteraminas, polietileniminas, policarbonatos y mezclas de las mismas.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el medio de dispersión para (B) se selecciona del grupo constituido por agua y mezclas de disolventes y agua con una tensión superficial de 35 a 100 mN/m, medida a 25° C.
- 45 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo en continuo o por lotes.