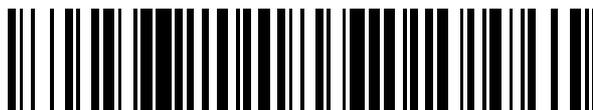


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 379**

51 Int. Cl.:

C08J 9/10 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2012 E 12150304 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014 EP 2612881**

54 Título: **Cargas para productos de polímeros rígidos espumados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2015

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**RAYMOND, EDWARD y
LEWIS, RABUN WALKER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 528 379 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

Cargas para productos de polímeros rígidos espumados

La presente invención se refiere a una composición de resina para preparar productos de polímeros rígidos espumados, a un producto de polímero rígido espumado preparado a partir de la composición, a un método para preparar un producto de polímero rígido espumado así como al uso de un carbonato de calcio para reducir la densidad de un producto de polímero rígido espumado.

Los productos de polímeros rígidos espumados se usan para una gran variedad de aplicaciones industriales, tales como para el aislamiento de cables eléctricos, para tuberías en diversas aplicaciones municipales e industriales, para alojamientos de equipos electrónicos portátiles, para señales o azulejos, perfiles de persianas enrollables y ventanas, sustitutos de madera y láminas, etc. En particular, las espumas de polímeros rígidos tales como espumas de PVC- μ rígidas tienen una demanda creciente ya que las espumas muestran una densidad reducida en comparación con otros materiales de PVC, lo que también da como resultado un menor peso de la pieza. Sin embargo, para reducir los costes de tales formulaciones de espuma, se usan partículas de cargas minerales como una parte integral de las espumas de polímeros rígidos.

En la técnica, se han hecho varios intentos para incorporar cargas minerales en formulaciones de espuma de polímeros rígidos. Por ejemplo, el documento WO 2010/049530 A2 se refiere a perfiles fabricados de un polímero de poli(cloruro de vinilo) espumado que comprende al menos 40, preferiblemente al menos 60 partes en peso de una carga mineral que se produce de manera natural por cada 100 partes en peso de PVC, en los que la carga mineral que se produce de manera natural se refiere a wollastonita, vermiculita, talco, mica y/o combinaciones de las mismas. El documento US 4.402.893 describe un método para la preparación de un cuerpo espumado celular de una resina a base de cloruro de vinilo que tiene una estructura celular muy fina y uniforme con una alta productividad en un proceso continuo, en el que la resina a base de cloruro de vinilo se mezcla con un agente de nucleación. Se describe que los materiales adecuados como agente de nucleación son carbonato de calcio, talco, sulfato de bario, sílice pirogénica, dióxido de titanio, arcilla, óxido de aluminio, bentonita, tierra de diatomeas. El documento WO 00/00553 A1 se refiere a un método para procesar cargas minerales con una distribución de tamaño de partícula específica usando agentes de tratamiento tales como fosfato orgánico, incluyendo una etapa de desagregación, y opcionalmente una etapa de selección, para mejorar las técnicas para fabricar espumas de poliuretano o bien mediante formación de espuma sin un auxiliar de hinchamiento o bien con un auxiliar de hinchamiento, tal como CO₂, y poliuretano compuesto, reduciendo el tiempo para el mezclado de dicha carga procesada con polioliol y otros reactivos. El documento EP 0726298 A1 se refiere a un método para el tratamiento de cargas minerales usando agentes de tratamiento de fosfato orgánico, cargas minerales tratadas obtenidas por dicho método y suspensión de estas cargas minerales tratadas en polioles así como al uso de estas suspensiones en la fabricación de espumas de poliuretano flexibles, semirrígidas o rígidas usadas para la fabricación de objetos moldeados o no moldeados.

El documento US 6.323.269 B1 describe un gránulo termoplástico que contiene mineral para su incorporación en un material termoplástico para producir un producto final termoplástico, comprendiendo el gránulo al menos el 50% en peso de un material particulado inorgánico, al menos el 0,1% en peso de un aditivo que comprende un agente de soplado, y comprendiendo el resto un aglutinante termoplástico.

Desafortunadamente, un aumento de la cantidad de tales partículas de carga mineral incorporada en la formulación de espuma de polímero rígido provoca que aumente la densidad y el peso de la pieza del producto rígido espumado.

Un enfoque adicional considera la optimización del agente de soplado usado para promover la formación de espuma con el fin de mejorar el desprendimiento de gases durante el procesamiento. Este enfoque ofrece la ventaja de que puede reducirse la cantidad de agente de soplado mientras que la cantidad de partículas de carga mineral puede aumentarse al mismo tiempo, de modo que se mantiene la densidad deseada global y el peso de la pieza. En este aspecto, se han hecho varios intentos en la técnica para optimizar las propiedades de los agentes de soplado.

Por ejemplo, el documento CA 2 737 471 A1 describe que la densidad de los artículos espumados rígidos fabricados por descomposición térmica de un agente de soplado en un polímero de cloruro de vinilo se reduce mediante el uso de activador(es) de agente de soplado a base de estaño. El documento US 2006/0264523 A1 se refiere a las espumas de nanocompuestos de poli(cloruro de vinilo) que comprenden poli(cloruro de vinilo), silicatos estratificados y agentes de formación de espuma. Se describe además que los silicatos estratificados dispersos en las resinas de cloruro de vinilo mejoran la eficacia de formación de espuma del agente de formación de espuma. El documento WO 2005/090456 A1 describe un método para la producción de plásticos orgánicos que contienen halógeno espumados, en el que se añade una mezcla de agente de soplado que comprende agentes de soplado químicos, polioles y sales del ácido perclórico en forma de una mezcla física a la premezcla que contiene plástico, antes de la extrusión y después de la dispersión homogénea se manipula por consiguiente la mezcla resultante. El documento US 5.821.274 se refiere al uso de estabilizadores para resinas de PVC espumadas como activadores para los agentes de soplado usados en la preparación de resinas de poli(cloruro de vinilo) espumadas.

Sin embargo, para cumplir con el requisito de mantener una densidad y un peso de la pieza tan baja como sea posible y aumentar la cantidad de partículas de carga mineral incorporada en espumas de polímero rígido al mismo tiempo, las propiedades de la carga mineral y/o el agente de soplado todavía necesitan mejorarse.

5 Por tanto, hay una necesidad continua de materiales alternativos usados en formulaciones de espuma, que desarrollen una densidad menor que las partículas de carga mineral y los agentes de soplado existentes, y reduzcan efectivamente la densidad y el peso de un producto de polímero rígido espumado.

Este y otros objetos se solucionan por la materia de la presente invención. Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina para preparar productos de polímeros rígidos espumados, dicha composición comprende:

10 a) al menos una resina de polímero,

b) un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre 0,5 μm y 0,9 μm , medida según el método de sedimentación, en una cantidad de al menos 10 partes por cien partes de al menos una resina de polímero (phr), y

c) un agente de soplado en una cantidad de menos de 1 phr.

15 Sorprendentemente, los inventores encontraron que la composición de resina anterior, según la presente invención, conduce a un producto de polímero rígido espumado que desarrolla una densidad y un peso de la pieza que es menor que la densidad y el peso de la pieza de un producto de polímero rígido espumado correspondiente obtenido de la misma composición pero sin proporcionar carbonato de calcio que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre 0,5 μm y 0,9 μm en una cantidad de al menos 10 phr y un agente de soplado en una cantidad de menos de 1 phr. De manera más precisa, los inventores encontraron que la densidad y el peso de la pieza de un producto de polímero rígido espumado pueden reducirse eficazmente preparando la espuma de polímero a partir de una composición de resina que contiene una combinación de un carbonato de calcio definido y un agente de soplado.

Debe entenderse que para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

25 El término "espuma de polímero" en el significado de la presente invención se refiere a una espuma que tiene una densidad menor que la densidad de un polímero no espumado, preferiblemente menor de 1,33 g/cm^3 , más preferiblemente de entre 0,5 g/cm^3 y 1,33 g/cm^3 , incluso más preferiblemente de entre 0,5 g/cm^3 y 1 g/cm^3 y lo más preferiblemente de entre 0,5 g/cm^3 y 0,8 g/cm^3 .

30 El término producto de polímero "rígido", en el significado de la presente invención, se refiere a un producto de polímero que se ha preparado sin usar plastificantes.

El término "resina de polímero", en el significado de la presente invención, se refiere a un material polimérico, o bien sólido o bien líquido, antes de procesarlo para dar un producto de plástico polimérico.

35 El término carbonato de calcio "tratado superficialmente", en el significado de la presente invención, se refiere a un material que comprende carbonato de calcio cubierto por un recubrimiento que consiste en el agente usado para el tratamiento superficial y los productos de reacción del mismo.

El término "agente de soplado", en el significado de la presente invención, se refiere a agentes que pueden producir una estructura celular en un producto de polímero durante el proceso de formación de espuma.

40 Tal como se usa en el presente documento, y tal como se define generalmente en la técnica, el valor de mediana diámetro de partícula en peso " d_{50} " se define como el tamaño al que el 50% (el punto medio) de la masa o el volumen de partícula se explica por partículas que tienen un diámetro igual al valor especificado. La mediana de diámetro de partícula en peso se midió según 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 instrumento Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation.

45 El término "phr", en el significado de la presente invención, significa "partes por cien de resina". En particular, si se usan 100 partes de resina de polímero, la cantidad de otros ingredientes se expresa con relación a estas 100 partes de resina de polímero.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar un producto de polímero rígido espumado que comprende las etapas de proporcionar la composición de resina para preparar productos de

5 polímeros rígidos espumados, y someter la composición de resina a condiciones en las que dicha composición se convierte en un producto de polímero rígido espumado. Se prefiere que el producto de polímero rígido espumado tenga una densidad menor de $1,33 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente menor de 1 g/cm^3 , más preferiblemente menor de $0,8 \text{ g/cm}^3$, incluso más preferiblemente menor de $0,75 \text{ g/cm}^3$ y lo más preferiblemente menor de $0,73 \text{ g/cm}^3$. También se prefiere que el producto de polímero rígido espumado obtenido tenga una resistencia al impacto de Charpy a 23°C de entre $1,65 \text{ kJ/m}^2$ y 2 kJ/m^2 , más preferiblemente entre $1,70 \text{ kJ/m}^2$ y $1,95 \text{ kJ/m}^2$ y lo más preferiblemente entre $1,75 \text{ kJ/m}^2$ y $1,80 \text{ kJ/m}^2$, medida según la norma ISO 179/1eA en muestras extruidas.

10 Un aspecto adicional de la presente se refiere a el uso de un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ y $0,9 \text{ }\mu\text{m}$, medida según el método de sedimentación, para reducir la densidad de un producto de polímero rígido espumado. Se prefiere que el carbonato de calcio tenga una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre $0,6 \text{ }\mu\text{m}$ y $0,8 \text{ }\mu\text{m}$ y más preferiblemente de $0,7 \text{ }\mu\text{m}$, medida según el método de sedimentación. Se prefiere además que el carbonato de calcio tenga un corte superior menor de $8 \text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente menor de $6 \text{ }\mu\text{m}$ y más preferiblemente de $4 \text{ }\mu\text{m}$. Se prefiere todavía adicionalmente que el carbonato de calcio tenga un área superficial específica de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ a $25 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente $5 \text{ m}^2/\text{g}$ a $15 \text{ m}^2/\text{g}$ y más preferiblemente de $8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $13 \text{ m}^2/\text{g}$, medida usando nitrógeno y el método BET. También se prefiere que el carbonato de calcio sea carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado. Se prefiere que al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio esté cubierta por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, preferiblemente por un recubrimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo. Se prefiere además que el carbonato de calcio esté presente en una cantidad de al menos 5 phr, preferiblemente de al menos 10 phr, más preferiblemente de al menos 15 phr y lo más preferiblemente de 20 phr. Se prefiere todavía adicionalmente que el producto de polímero rígido espumado tenga una densidad menor de $1,33 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente menor de 1 g/cm^3 , más preferiblemente menor de $0,8 \text{ g/cm}^3$, incluso más preferiblemente menor de $0,75 \text{ g/cm}^3$ y lo más preferiblemente menor de $0,73 \text{ g/cm}^3$, por ejemplo, de $0,71 \text{ g/cm}^3$. También se prefiere que el producto de polímero rígido espumado tenga una resistencia al impacto de Charpy a 23°C de entre $1,65 \text{ kJ/m}^2$ y 2 kJ/m^2 , más preferiblemente entre $1,70 \text{ kJ/m}^2$ y $1,95 \text{ kJ/m}^2$ y lo más preferiblemente entre $1,75 \text{ kJ/m}^2$ y $1,80 \text{ kJ/m}^2$, medida según la noma ISO 179/1eA en muestras extruidas.

30 Un aspecto todavía adicional de la presente invención se refiere a un producto de polímero rígido espumado preparado a partir de la composición para preparar productos de polímeros rígidos espumados.

En la composición de resina según la presente invención, el carbonato de calcio tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ y $0,9 \text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente de desde $0,6 \text{ }\mu\text{m}$ hasta $0,8 \text{ }\mu\text{m}$ y más preferiblemente de $0,7 \text{ }\mu\text{m}$, medida según el método de sedimentación.

35 Según una realización preferida de la composición de resina según la presente invención, el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de $8 \text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente menor de $6 \text{ }\mu\text{m}$ y más preferiblemente de $4 \text{ }\mu\text{m}$.

Según aún otra realización preferida de la composición de resina según la presente invención, el carbonato de calcio tiene un área superficial específica de desde $1 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $25 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ a $15 \text{ m}^2/\text{g}$ y más preferiblemente de $8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $13 \text{ m}^2/\text{g}$, medida usando nitrógeno y el método BET.

40 Según una realización preferida de la composición de resina según la presente invención, el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado.

45 Según otra realización preferida de la composición de resina según la presente invención, al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o los productos de reacción del mismo, preferiblemente por un recubrimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo.

Según aún otra realización preferida de la composición de resina según la presente invención, el carbonato de calcio está presente en una cantidad de al menos 15 phr y más preferiblemente de 20 phr.

50 Según una realización preferida de la composición de resina según la presente invención, el agente de soplado está presente en una cantidad de entre $0,3 \text{ phr}$ y $0,8 \text{ phr}$ y lo más preferiblemente en una cantidad de entre $0,5 \text{ phr}$ y $0,7 \text{ phr}$ y/o el agente de soplado es azodicarbonamida.

Según otra realización preferida de la composición de resina según la presente invención, la composición comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que comprende agentes de nucleación, estabilizadores, modificadores de impacto, aditivos lubricantes, adyuvantes de procesamiento y mezclas de los

mismos.

5 Según aún otra realización preferida de la composición de resina según la presente invención, la al menos una resina de polímero se selecciona del grupo que comprende resinas de polímeros halogenadas, resinas estirénicas, resinas acrílicas, poliolefinas, resinas de policarbonato, resinas de poliéster insaturadas, resinas de poliuretano, resinas de poliamida y mezclas de las mismas, preferiblemente la resina de polímero es PVC. Se prefiere que la resina de PVC tenga un valor K de entre 50 y 68.

10 Tal como se estableció anteriormente, la composición de resina de la invención para preparar productos de polímeros rígidos espumados comprende los componentes a), b) y c). Cuando en la siguiente descripción más detallada de la invención se hace referencia a los componentes de la composición de resina de la invención, debe entenderse que la al menos una resina de polímero, el carbonato de calcio tratado superficialmente y el agente de soplado también se aplican al método para preparar productos de polímeros rígidos espumados, el carbonato de calcio tratado superficialmente tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre 0,5 μm y 0,9 μm para reducir la densidad de un producto de polímero rígido espumado y el producto de polímero rígido espumado preparado a partir de la composición de resina, que se proporcionan según la presente invención.

15 La composición de resina de la presente invención para preparar productos de polímeros rígidos espumados comprende al menos una resina de polímero. La resina de polímero representa la estructura principal de la composición y proporciona resistencia, flexibilidad, rigidez y durabilidad al producto de polímero rígido espumado final.

20 En una realización preferida, la al menos una resina de polímero se selecciona del grupo que comprende resinas de polímeros halogenadas, resinas estirénicas, resinas acrílicas, poliolefinas, resinas de policarbonato, resinas de poliéster insaturadas, resinas de poliuretano, resinas de poliamida y mezclas de las mismas.

Si la resina de polímero es una resina de polímero halogenada, la resina de polímero se selecciona preferiblemente del grupo comprende PVC, poli(cloruro de vinilo) clorado posteriormente (PVCC), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y mezclas de los mismos.

25 Si la resina de polímero es una resina estirénica, la resina de polímero se selecciona preferiblemente del grupo que comprende copolímeros de estireno-butadieno con una tasa de estireno alta (HIPS), copolímeros de bloque del tipo KratonTM, resinas del tipo estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilato-butadieno-estireno, copolímeros de metacrilato de metilo-estireno y mezclas de las mismas.

30 Si la resina de polímero es una resina acrílica, la resina de polímero es preferiblemente un poli(metacrilato de metilo).

Si la resina de polímero es poliolefina, la resina de polímero se selecciona preferiblemente del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de polietilenos y/o polipropilenos y mezclas de los mismos.

Si la resina de polímero son resinas de poliéster insaturadas, la resina de polímero se selecciona preferiblemente del grupo que comprende poli(tereftalato de etileno) y/o poli(tereftalato de butileno).

35 Se prefiere que la resina de polímero se seleccione de las resinas halogenadas, tales como PVC, poli(cloruro de vinilo) clorado posteriormente (PVCC), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), o se seleccione de las resinas acrílicas, tales como poli(metacrilato de metilo) o se seleccione de las resinas de policarbonato, o se seleccione de las resinas de poliéster insaturadas, tales como poli(tereftalato de etileno) y/o poli(tereftalato de butileno).

En una realización especialmente preferida, la resina de polímero es PVC.

40 Por ejemplo, la al menos una resina de polímero tal como se usa en el presente documento es una resina de poli(cloruro de vinilo) que puede procesarse para dar una espuma de PVC rígida. Preferiblemente, la resina de poli(cloruro de vinilo) comprende un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) o un copolímero de cloruro de vinilo con un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable. En el caso de que se proporcione un homopolímero de poli(cloruro de vinilo), la resina de poli(cloruro de vinilo) contiene monómeros que consisten en cloruro de vinilo solo.

45 Si se proporciona un copolímero de poli(cloruro de vinilo), la resina de poli(cloruro de vinilo) contiene una mezcla de monómeros que comprende una cantidad predominante de monómeros que consisten en cloruro de vinilo. En una realización preferida, la resina de poli(cloruro de vinilo) contiene una mezcla de monómeros que comprenden una cantidad de monómeros que consisten en cloruro de vinilo de al menos el 60% en peso, más preferiblemente de al menos el 70% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 80% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de monómeros. Los copolímeros de cloruro de vinilo están compuestos preferiblemente por cloruro de vinilo y de desde el 1 hasta el 40% en peso de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, preferiblemente

de como máximo el 30% en peso y lo más preferiblemente de como máximo el 20% en peso de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, basándose en el peso total de la mezcla de monómeros.

5 Preferiblemente, el monómero etilénicamente insaturado copolimerizable se selecciona del grupo que consiste de cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, cloruro de vinilideno, fumarato de dietilo, maleato de dietilo, propionato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, estireno, vinil éteres, tales como vinil etil éter, vinil cloroetil éter y vinil fenil éter, vinil cetonas, tales como vinil metil cetona y vinil fenil cetona, acrilonitrilo, cloroacrilonitrilo y mezclas de los mismos. Se prefiere además que los copolímeros de poli(cloruro de vinilo) de la presente invención comprendan monómeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, cloruro de vinilo y acetato de vinilo y anhídrido maleico o cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

En una realización preferida, la resina de poli(cloruro de vinilo) comprende un homopolímero de poli(cloruro de vinilo).

15 Alternativamente, al menos una resina de poli(cloruro de vinilo) comprende una mezcla de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y un copolímero de poli(cloruro de vinilo) que comprende monómeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, cloruro de vinilo y acetato de vinilo y anhídrido maleico o cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

20 Si al menos una resina de poli(cloruro de vinilo) según la presente invención comprende una mezcla de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y un copolímero de poli(cloruro de vinilo), la razón molar del homopolímero y el copolímero es de desde 99:1 hasta 1:99, más preferiblemente desde 50:1 hasta 1:50, incluso más preferiblemente desde 25:1 hasta 1:25 y lo más preferiblemente desde 10:1 hasta 1:10. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la razón molar del homopolímero y el copolímero es de desde 90:1 hasta 1:1, más preferiblemente desde 90:1 hasta 10:1 y lo más preferiblemente desde 90:1 hasta 50:1. En otra realización preferida, la razón molar del homopolímero y el copolímero es de aproximadamente 1:1.

25 Aunque puede usarse cualquier homopolímero o copolímero de poli(cloruro de vinilo), incluso se prefiere más que el polímero de poli(cloruro de vinilo) tenga un valor K de entre 50 y 68 que corresponde a un peso molecular promedio en peso de 40.000 a 100.000 g/mol. El "valor K" de un polímero se usa para indicar el grado de polimerización o el peso molecular y se calcula a partir de la viscosidad inherente. Preferiblemente, la resina de poli(cloruro de vinilo) se selecciona de manera que el polímero desarrolle un valor K de entre 54 y 64 (por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 78.000 g/mol) y más preferiblemente entre 58 y 62 (por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 59.000 a 74.000 g/mol). Por ejemplo, el polímero de poli(cloruro de vinilo) tiene un valor K de aproximadamente 60 (que tiene un peso molecular promedio en peso de 66.000 g/mol). En una realización especialmente preferida, el polímero de poli(cloruro de vinilo) comprende un homopolímero que tiene un valor K de 60 (que tiene un peso molecular promedio en peso de 66.000 g/mol).

35 Las resinas de poli(cloruro de vinilo) adecuadas en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Las resinas de poli(cloruro de vinilo) útiles incluyen las resinas disponibles de INEOS Chlor Americas Inc., Wilmington, EE.UU. como Evipol SH6030 PVC.

40 En una realización preferida, la composición de resina de la presente invención comprende al menos una resina de polímero en una cantidad de al menos el 50% en peso, más preferiblemente del 60% en peso al 90% en peso y lo más preferiblemente del 70% en peso al 90% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina de la presente invención comprende al menos una resina de polímero en una cantidad de al menos el 70% en peso y el 80% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina de la presente invención comprende al menos una resina de poli(cloruro de vinilo) en una cantidad del 76% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

La al menos una resina de polímero puede estar en forma de copos, gránulos, aglomerados y/o un polvo.

45 La composición de resina de la presente invención comprende además un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene un valor de diana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre 0,1 μm y 1 μm , medida según el método de sedimentación. La composición de resina comprende el carbonato de calcio tratado superficialmente en una cantidad de al menos 10 phr.

50 El carbonato de calcio (CaCO_3) puede ser de dos tipos: carbonato de calcio triturado o natural denominado GCC que se entiende que es una forma que se produce de manera natural de carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o tiza, o de rocas de mármol metamórficas, y carbonato de calcio sintético o precipitado denominado PCC, obtenido en general por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de ión calcio y carbonato en agua. PCC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. Por el contrario, GCC es casi exclusivamente del polimorfo calcítico,

que se dice que es trigonal-romboédrico y representa los polimorfos más estables del carbonato de calcio. GCC incluye mármol, piedra caliza, tiza o mezclas de los mismos.

El carbonato de calcio de la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que comprende carbonato de calcio triturado (GCC), carbonato de calcio precipitado (PCC) y mezclas de los mismos.

5 En una realización preferida, el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado.

Preferiblemente, el carbonato de calcio triturado se selecciona del grupo que comprende mármol, piedra caliza, tiza o mezclas de los mismos. En una realización preferida, el carbonato de calcio triturado es el mármol.

10 En una realización preferida, el carbonato de calcio tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de desde 0,6 μm hasta 0,8 μm , medida según el método de sedimentación. Por ejemplo, el carbonato de calcio tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de 0,7 μm .

15 Alternativa o adicionalmente, el carbonato de calcio tiene un corte superior, por ejemplo, menor de 10 μm . El término "corte superior" (o tamaño superior), tal como se usa en el presente documento, significa el valor de tamaño de partícula en el que al menos el 98% en peso de las partículas de material son menores de tal tamaño. Preferiblemente, el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de 8 μm y más preferiblemente menor de 6 μm . En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tiene un corte superior de 4 μm .

20 En una realización preferida, al menos el 70% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2 μm , y al menos el 50% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1 μm , preferiblemente al menos el 80% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2 μm , y al menos el 55% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1 μm y más preferiblemente de al menos el 85% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2 μm , y al menos el 60% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1 μm .

En una realización especialmente preferida, el 90% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2 μm , y el 65% en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1 μm .

25 Preferiblemente, el carbonato de calcio tiene un área superficial específica de desde 1 m^2/g hasta 25 m^2/g , preferiblemente de 5 m^2/g a 15 m^2/g y más preferiblemente de 8 m^2/g a 13 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método BET. Por ejemplo, el carbonato de calcio tiene un área superficial específica de desde 9 m^2/g hasta 10 m^2/g .

30 En una realización preferida, el carbonato de calcio tiene un área superficial específica dentro del intervalo de 1 m^2/g a 25 m^2/g y un valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} dentro del intervalo de 0,4 μm a 0,9 μm . Más preferiblemente, el área superficial específica está dentro del intervalo de 5 m^2/g a 15 m^2/g y el valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} está dentro del intervalo de 0,5 μm a 0,9 μm . Incluso más preferiblemente, el área superficial específica está dentro del intervalo de 8 m^2/g a 13 m^2/g y el valor de mediana de diámetro de partícula en peso está dentro del intervalo de 0,6 μm a 0,8 μm . Por ejemplo, el carbonato de calcio tiene un área superficial específica dentro del intervalo de 9 m^2/g a 10 m^2/g y un valor de diámetro de partícula en peso d_{50} de aproximadamente 0,7 μm .

35 Debe indicarse que los valores facilitados anteriormente para la mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} , corte superior y el área superficial específica del carbonato de calcio se aplican para partículas de carbonato de calcio no tratadas superficialmente, es decir, los valores se miden antes de que las partículas de carbonato de calcio se traten superficialmente.

En una realización preferida, el carbonato de calcio se proporciona en forma de un polvo.

40 El término "polvo", tal como se usa en la presente invención, abarca polvos minerales sólidos de al menos el 90% en peso de materia mineral inorgánica, basándose en el peso total del polvo, en los que las partículas de polvo tienen un valor de diámetro de partícula en peso d_{50} de 0,5 μm a 0,9 μm .

45 Para obtener las partículas de carbonato de calcio de las dimensiones respectivas, el carbonato de calcio puede someterse a un proceso de molienda, tal como un proceso de molienda en seco o molienda en húmedo, que puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, tal como un molino de molienda conocido por el experto.

En una realización preferida, el carbonato de calcio se tritura mediante molienda en húmedo. La molienda en húmedo del carbonato de calcio, cuando se emplea, puede realizarse, por ejemplo, mediante un molino de bolas, que se conoce bien en la técnica. El carbonato de calcio triturado en húmedo también puede lavarse y deshidratarse

de una manera conocida, por ejemplo, por floculación, filtración o evaporación forzada, antes del secado. Si se usa floculación para deshidratar el carbonato de calcio, puede añadirse un polielectrolito en pequeñas cantidades como adyuvante de floculación. La cantidad de tal polielectrolito, por ejemplo, no es mayor del 0,05% en peso, basándose en el peso seco del carbonato de calcio. Pueden usarse polielectrolitos convencionales conocidos por el experto. Tal etapa de trituración puede requerir un secado del carbonato de calcio, obteniendo de ese modo el carbonato de calcio en forma de un polvo.

El término "secado" se entiende que se refiere a partículas de carbonato de calcio que tienen un contenido en humedad superficial total menor del 0,5% en peso, preferiblemente menor del 0,4% en peso, más preferiblemente menor del 0,3% en peso y lo más preferiblemente menor del 0,25% en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio. En una realización especialmente preferida, las partículas de carbonato de calcio tienen un contenido en humedad superficial total menor del 1,5% en peso, preferiblemente menor del 1% en peso, más preferiblemente menor del 0,09% en peso y lo más preferiblemente menor del 0,08% en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio tienen un contenido en humedad superficial total del 0,07% en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio. Para el fin de la presente invención, el término "contenido en humedad superficial total" se refiere a la cantidad de agua absorbida sobre la superficie del carbonato de calcio y los poros dentro del carbonato de calcio. El % en peso de agua de la presente invención se determina por la pérdida de humedad a 110°C.

Preferiblemente, el carbonato de calcio usado en la composición de resina de la invención se trata superficialmente. Por ejemplo, al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático, que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo.

El término "ácido carboxílico alifático", en el significado de la presente invención, se refiere a compuestos orgánicos de cadena lineal, de cadena ramificada, saturados, insaturados o alicíclicos compuestos por carbono e hidrógeno. Dicho compuesto orgánico contiene además un grupo carboxilo colocado al final del esqueleto de carbono.

El término "área superficial accesible por ácido carboxílico alifático" en el significado de la presente invención se refiere a la superficie de la partícula de carbonato de calcio que es accesible o está expuesta al ácido carboxílico alifático aplicado por las técnicas de recubrimiento conocidas por el experto, tal como recubrimiento por pulverización en lecho fluidizado caliente, recubrimiento caliente-en húmedo, recubrimiento asistido por disolvente o de autoensamblaje y similares, y de esta manera, se forma una monocapa del ácido carboxílico alifático sobre la superficie de la partícula de carbonato de calcio. En este aspecto, debe indicarse que la cantidad de ácido carboxílico alifático requerida para la saturación completa del área superficial accesible se define como una concentración de monocapa. Por tanto, también pueden elegirse concentraciones superiores formando de ese modo estructuras de dos capas o de múltiples capas sobre la superficie de la partícula de carbonato de calcio. Tales concentraciones de monocapa pueden calcularse fácilmente por el experto basándose en la publicación de Papirer, Schultz and Turchi (Eur. Polym. J., vol. 20, n.º 12, págs. 1155-1158, 1984).

El término "productos de reacción", en el significado de la presente invención, se refiere a los productos obtenidos normalmente poniendo en contacto un carbonato de calcio triturado y/o un carbonato de calcio precipitado con un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono. Dichos productos de reacción se forman preferiblemente entre el ácido carboxílico alifático aplicado y moléculas localizadas en la superficie del carbonato de calcio triturado y/o el carbonato de calcio precipitado.

El al menos un ácido carboxílico alifático en el significado de la presente invención puede seleccionarse de uno o más ácidos carboxílicos de cadena lineal, de cadena ramificada, saturados, insaturados y/o alicíclicos. Preferiblemente, el al menos un ácido carboxílico alifático es un ácido monocarboxílico, es decir, el ácido carboxílico alifático se caracteriza porque está presente un único grupo carboxilo. El grupo carboxilo se coloca al final del esqueleto de carbono.

En una realización preferida, el área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio usado en la composición de resina de la invención se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, que se selecciona de ácidos carboxílicos no ramificados, saturados y/o productos de reacción de los mismos, es decir, el ácido carboxílico alifático se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos.

En una realización preferida adicional, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste de ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico y

mezclas de los mismos.

En una realización preferida adicional, el al menos un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

En una realización preferida, el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

Por ejemplo, el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, en la que un ácido carboxílico alifático se selecciona de ácido esteárico y el otro se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.

Si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, la razón molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de 99:1 a 1:99, más preferiblemente de 50:1 a 1:50, incluso más preferiblemente de 25:1 a 1:25 y lo más preferiblemente de 10:1 a 1:10. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la razón molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de 90:1 a 1:1, más preferiblemente de 90:1 a 10:1 y lo más preferiblemente de 90:1 a 50:1.

Si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende preferiblemente una mezcla de ácido esteárico, ácido mirístico y/o productos de reacción de los mismos. En una realización preferida adicional, al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido palmítico y/o productos de reacción de los mismos. En aún otra realización preferida, al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido araquídico y/o productos de reacción de los mismos. En todavía otra realización preferida, al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido behénico y/o productos de reacción de los mismos. En una realización preferida adicional, al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende una mixture de ácido esteárico, ácido lignocérico y/o productos de reacción de los mismos.

Si al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, la mezcla de los ácidos carboxílicos alifáticos comprende ácido esteárico y ácido palmítico. Preferiblemente, la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos comprende al menos 60% en peso de ácido esteárico, más preferiblemente al menos el 70% en peso y lo más preferiblemente al menos el 80% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos. Alternativamente, la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos comprende como máximo el 40% en peso de ácido palmítico, más preferiblemente como máximo el 30% en peso y lo más preferiblemente como máximo el 20% en peso, basándose en el peso total de la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos.

En una realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático está presente en el recubrimiento que cubre el carbonato de calcio en una cantidad tal que el peso total de dicho al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático sobre la superficie del producto de carbonato de calcio tratado superficialmente es menor del 50% p/p, más preferiblemente menor del 15% p/p y lo más preferiblemente menor del 10% p/p del carbonato de calcio.

En otra realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático están presentes en el recubrimiento que cubre al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio en una cantidad de aproximadamente el 0,1% en peso al 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 0,1% en peso al 8% en peso, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 0,2% en peso al 5% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,2% en peso al 2,5% en peso, basándose en el peso seco del carbonato de calcio.

Alternativamente, al menos el 10% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. En una realización preferida, al menos el 20% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al

menos un ácido carboxílico alifático. En una realización preferida adicional, al menos el 30% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático, preferiblemente al menos el 50% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático. En otra realización preferida, al menos el 75% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. Por ejemplo, al menos el 90% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. Alternativamente, entre el 1% y el 25% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se cubre por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático.

El carbonato de calcio puede tratarse superficialmente con el ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, mediante cualquier método de tratamiento superficial convencional conocido por el experto.

15 Sin embargo, la temperatura promedio a la que el carbonato de calcio se trata con el ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, por ejemplo, puede oscilar entre 60°C y 200°C, por ejemplo, entre 80°C y 150°C con un tiempo de residencia del carbonato de calcio en el recipiente mayor de aproximadamente 10 segundos.

20 Los carbonatos de calcio tratados superficialmente que tienen una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre 0,5 μm y 0,9 μm , medida según el método de sedimentación, adecuados en la composición de la invención, están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los carbonatos de calcio tratados superficialmente útiles incluyen los carbonatos de calcio disponible de Omya Inc, Vermont, EE.UU. como Hydrocarb® UFT Extra y Omyacarb® UFT.

25 En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado superficialmente se estabiliza adicionalmente por un dispersante. Pueden usarse dispersantes convencionales conocidos por el experto.

Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado superficialmente puede estabilizarse mediante un dispersante tal como se describe como polímero de tipo peine en el documento US 2009/0270543 A1.

30 En una realización preferida, el dispersante es un polímero preparado a partir del 92% en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 2.000 g/mol y el 8% en peso de ácido acrílico y al menos parcialmente neutralizado por sosa. En una realización preferida adicional, el dispersante es un polímero preparado a partir del 92% en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 2.000 g/mol y el 8% en peso de ácido acrílico y totalmente neutralizado por sosa. Se prefiere que el dispersante tenga un peso molecular de aproximadamente 35.000 g/mol.

35 La cantidad del dispersante es, por ejemplo, no mayor del 0,75% en peso, preferiblemente de entre el 0,3% en peso y el 0,7% en peso y lo más preferiblemente entre el 0,4% en peso y el 0,6% en peso basándose en el peso seco del carbonato de calcio, por ejemplo el 0,45% en peso.

40 En una realización preferida, la composición de resina comprende el carbonato de calcio tratado superficialmente en una cantidad de al menos 15 phr y más preferiblemente en una cantidad de al menos 20 phr. En una realización especialmente preferida, la composición de resina de la presente invención comprende el carbonato de calcio tratado superficialmente en una cantidad de 20 phr.

45 Alternativamente, la composición de resina comprende el carbonato de calcio tratado superficialmente en una cantidad de al menos el 8% en peso, más preferiblemente del 8% en peso al 40% en peso y lo más preferiblemente del 10% en peso al 30% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina comprende el carbonato de calcio tratado superficialmente en una cantidad de entre el 10% en peso y el 25% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina comprende el carbonato de calcio tratado superficialmente en una cantidad de entre el 10% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente del 15% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

50 En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio triturado en húmedo que tiene un área superficial específica dentro del intervalo de 11 m^2/g a 13 m^2/g y un valor de diámetro de partícula en peso d_{50} de 0,7 μm y se trata superficialmente con ácido esteárico. Se prefiere que el 90% en peso de las partículas de carbonato de calcio sean más finas de 2 μm , y el 65% en peso de las partículas de carbonato de calcio sean más finas de 1 μm . Adicional o alternativamente, las partículas de carbonato de calcio trituradas en húmedo tienen un contenido en humedad total menor del 0,25% en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio.

La composición de resina de la presente invención además comprende un agente de soplado. El agente de soplado puede ser del tipo bien conocido por el experto y usado ampliamente en la formación de espuma de polímeros, tales como agentes de soplado orgánicos, agentes de soplado inorgánicos, agentes de soplado físicos o agentes de soplado que experimentan un cambio de fase de líquido a gas durante el proceso de formación de espuma. Por ejemplo, los agentes de soplado orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en azodicarbonamida, diazoaminobenceno, azo-bis-isobutiro-nitrilo y análogos de los mismos. Los agentes de soplado inorgánicos se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de amonio, bicarbonato de sodio y similares. Los agentes de soplado físicos se seleccionan de nitrógeno, dióxido de carbono y otros gases inertes. Los agentes que experimentan un cambio de fase de líquido a gas durante el proceso de formación de espuma se seleccionan del grupo que consiste en clorofluorocarbonos (CFC), HFCF, alcoholes de bajo punto de ebullición, cetonas e hidrocarburos.

Preferiblemente, el agente de soplado es un agente de soplado térmicamente descomponible. En una realización preferida, el agente de soplado se selecciona de modo que se descomponga a una temperatura de al menos 180°C, más preferiblemente de al menos 190°C y lo más preferiblemente de al menos 200°C. Por ejemplo, el agente de soplado se selecciona de manera que tenga una temperatura de descomposición de entre 200°C y 240°C. El agente de soplado puede comprender además uno o más aditivos para reducir su temperatura de descomposición.

En una realización preferida, el agente de soplado es azodicarbonamida. Para el fin de la presente invención, cualquier azodicarbonamida que se descomponga a una temperatura mayor que una temperatura específica y genere gas es apropiada para su uso en la composición de resina de la invención. En una realización preferida, la azodicarbonamida se selecciona de manera que se descomponga a una temperatura de al menos 180°C, más preferiblemente de al menos 190°C y lo más preferiblemente de al menos 200°C. Por ejemplo, la azodicarbonamida se selecciona de manera que tenga una temperatura de descomposición de entre 200°C y 210°C.

En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende la azodicarbonamida en forma de polvo.

El agente de mezclado se usa en una cantidad suficiente para producir el grado de formación de espuma deseado. Preferiblemente, la composición de resina de la presente invención comprende el agente de soplado en una cantidad de menos de 1 phr, preferiblemente en una cantidad de entre 0,3 phr y 0,8 phr y lo más preferiblemente en una cantidad de entre 0,5 phr y 0,7 phr. Por ejemplo, el agente de soplado está presente en la composición de resina en una cantidad de 0,6 phr.

Alternativamente, la composición de resina de la presente invención comprende el agente de soplado en una cantidad de menos del 1% en peso, más preferiblemente del 0,3% en peso al 0,75% en peso y lo más preferiblemente del 0,3% en peso al 0,6% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina de la presente invención comprende el agente de soplado en una cantidad de entre el 0,3% en peso y el 0,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina de la presente invención comprende el agente de soplado en una cantidad del 0,4% en peso al 0,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización especialmente preferida, la composición de resina de la presente invención comprende el agente de soplado en una cantidad de aproximadamente el 0,45% en peso, basándose en peso total de la composición de resina.

Los agentes de soplado adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Por ejemplo, las azodicarbonamidas útiles incluyen la azodicarbonamida disponible de Cellular Additives, Asheville, EE.UU. como Forte-cell***.

La composición de resina de la presente invención puede comprender aditivos adicionales usados generalmente para preparar productos de polímeros rígidos espumados. Tales aditivos pueden añadirse para el fin de, por ejemplo, aumentar la resistencia al impacto, la elasticidad en estado fundido, la estabilidad y la resistencia a la oxidación del producto de polímero. Preferiblemente, la composición de resina comprende además al menos un compuesto seleccionado del grupo que comprende agentes de nucleación, estabilizadores, modificadores de impacto, aditivos lubricantes, adyuvantes de procesamiento y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, la composición de resina de la presente invención comprende además al menos un adyuvante de procesamiento. Los adyuvantes de procesamiento se emplean en la composición de resina para mejorar la elasticidad en estado fundido y la resistencia y para evitar el colapso de la estructura celular durante el procesamiento. En una realización especialmente preferida, el adyuvante de procesamiento se selecciona de polímeros acrílicos de bajo peso molecular y/o polímeros acrílicos de alto peso molecular. Los polímeros acrílicos son preferiblemente copolímeros acrílicos.

Si el adyuvante de procesamiento es un polímero acrílico de bajo peso molecular, el polímero acrílico es preferiblemente un copolímero acrílico que tiene un peso específico de entre 1,05 g/cm³ y 1,15 g/cm³, y más

preferiblemente de entre 1,07 g/cm³ y 1,12 g/cm³, por ejemplo, de aproximadamente 1,10 g/cm³. Adicional o alternativamente, el polímero acrílico de bajo peso molecular tiene una densidad volumétrica de al menos 0,35 g/cm³, más preferiblemente de al menos 0,38 g/cm³ y lo más preferiblemente de al menos 0,40 g/cm³, por ejemplo, de aproximadamente 0,40 g/cm³. La "densidad volumétrica", en el significado de la presente invención es una propiedad de los polvos, gránulos y otros sólidos "divididos" y se define como la masa de muchas partículas del material dividida entre el volumen total que ocupan. El volumen total incluye el volumen de partícula, el volumen de huecos entre partículas y el volumen de poro interno. Adicional o alternativamente, el polímero acrílico de bajo peso molecular tiene una viscosidad específica de entre 0,05 Pa·s y 0,30 Pa·s, más preferiblemente de entre 0,08 Pa·s y 0,25 Pa·s y lo más preferiblemente de entre 0,10 Pa·s y 0,20 Pa·s, por ejemplo, de entre 0,13 Pa·s y 0,19 Pa·s. Adicional o alternativamente, no más del 2% en peso, más preferiblemente no más del 1,5% en peso y lo más preferiblemente no más del 1% en peso de las partículas de polímero acrílico de bajo peso molecular pasan a través de un tamiz de malla 16.

En el caso de que el adyuvante de procesamiento sea un polímero acrílico de alto peso molecular, el polímero acrílico es preferiblemente un copolímero acrílico que tiene un peso específico de entre 1,07 g/cm³ y 1,20 g/cm³ y más preferiblemente de entre 1,10 g/cm³ y 1,15 g/cm³, por ejemplo, de aproximadamente 1,13 g/cm³. Adicional o alternativamente, el polímero acrílico de alto peso molecular tiene una densidad volumétrica de al menos 0,30 g/cm³, más preferiblemente de al menos 0,35 g/cm³ y lo más preferiblemente de al menos 0,38 g/cm³, por ejemplo, de aproximadamente 0,38 g/cm³. Adicional o alternativamente, el polímero acrílico de alto peso molecular tiene una viscosidad específica de entre 1,5 Pa·s y 6,5 Pa·s, más preferiblemente de entre 2 Pa·s y 6 Pa·s y lo más preferiblemente de entre 2,5 Pa·s y 5,5 Pa·s, por ejemplo de entre 3 Pa·s y 5 Pa·s. Adicional o alternativamente, no más del 2% en peso, más preferiblemente no más del 1,5% en peso y lo más preferiblemente no más del 1% en peso de las partículas de polímero acrílico de alto peso molecular pasan a través de un tamiz de malla 16.

En una realización especialmente preferida, el al menos un adyuvante de procesamiento comprende una mezcla de adyuvantes de procesamiento. En una realización preferida adicional, el adyuvante de procesamiento comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular.

Si el adyuvante de procesamiento comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular, la razón molar de polímero acrílico de bajo peso molecular y polímero acrílico de alto peso molecular es de 5:1 a 1:5, más preferiblemente de 4:1 a 1:4, incluso más preferiblemente de 3:1 a 1:3 y lo más preferiblemente de 2:1 a 1:2. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la razón molar de polímero acrílico de bajo peso molecular y polímero acrílico de alto peso molecular es de aproximadamente 1:1.

El al menos un adyuvante de procesamiento se proporciona preferiblemente en forma de un polvo.

Los adyuvantes de procesamiento adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los adyuvantes de procesamiento útiles incluyen los adyuvantes de procesamiento disponibles de Kaneka Texas Corporation, Pasadena, EE.UU. como adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA101 o adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA40.

La composición de resina de la presente invención comprende el adyuvante de procesamiento preferiblemente en una cantidad de al menos 0,5 phr, más preferiblemente de 1 phr a 3 phr y lo más preferiblemente de 1,5 phr a 2,5 phr. Por ejemplo, la composición de resina comprende el adyuvante de procesamiento en una cantidad de 2 phr.

Alternativamente, la composición de resina comprende el adyuvante de procesamiento en una cantidad de al menos 1% en peso, más preferiblemente del 1,25% en peso al 2,5% en peso y lo más preferiblemente del 1,25% en peso al 2,0% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina comprende el adyuvante de procesamiento en una cantidad del 1,5% en peso al 1,75% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina comprende el adyuvante de procesamiento en una cantidad del 1,5% en peso al 1,55% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

En una realización preferida, los modificadores de impacto acrílicos típicos que se usan para mejorar la resistencia al impacto de la espuma de polímero rígido pueden añadirse a la composición de resina según la circunstancia particular. En este aspecto, la composición de resina comprende el modificador de impacto acrílico en una cantidad de al menos 1 phr, más preferiblemente de 2 phr a 6 phr y lo más preferiblemente de 3 phr a 5 phr. Por ejemplo, la composición de resina comprende el modificador de impacto acrílico en una cantidad de 4 phr.

Alternativamente, la composición de resina comprende el modificador de impacto acrílico en una cantidad de al menos el 1,5% en peso, más preferiblemente del 1,5% en peso al 5% en peso y lo más preferiblemente del 2% en peso al 4% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina comprende el modificador de impacto acrílico en una cantidad de entre el 2,5% en peso y el

3,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina comprende el modificador de impacto acrílico en una cantidad del 3% en peso al 3,25% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

5 Los modificadores de impacto acrílicos adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los modificadores de impacto acrílicos útiles incluyen el modificador de impacto acrílico disponible de Dow Chemical Company, Midland, EE.UU como Paraloid™ KM 366.

10 En una realización preferida, se añade un estabilizador a la composición de resina. En una realización especialmente preferida, se añade un estabilizador que contiene Ca-Zn a la composición de resina. En este aspecto, la composición de resina comprende el estabilizador que contiene Ca-Zn preferiblemente en una cantidad de al menos 1 phr, más preferiblemente de 2 phr a aproximadamente 6 phr y lo más preferiblemente de 3 phr a 5 phr. Por ejemplo, la composición de resina comprende el estabilizador que contiene Ca-Zn en una cantidad de entre 4 phr y 4,5 phr.

15 Alternativamente, la composición de resina comprende el estabilizador que contiene Ca-Zn en una cantidad de al menos el 2% en peso, más preferiblemente del 2% en peso al 5% en peso y lo más preferiblemente del 2,5% en peso al 5% en peso, basándose en peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina comprende el estabilizador que contiene Ca-Zn en una cantidad de entre el 2,5% en peso y el 4% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina comprende el estabilizador que contiene Ca-Zn en una cantidad del 3% en peso al 3,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

20 Los estabilizadores que contienen Ca-Zn adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los estabilizadores que contienen Ca-Zn útiles incluyen el estabilizador que contiene Ca-Zn disponible de Inter-Harz GmbH, Elmshorn, Alemania como Stablox CZ 2913 GN.

25 Alternativa o adicionalmente, el estabilizador puede seleccionarse de una amplia variedad de estabilizadores de organoestaño. Por ejemplo, pueden añadirse metil estaño, éster de estaño inverso y mercapturos de estaño a la composición de la invención. Tales estabilizadores de organoestaño comprenden varias clases de compuestos. Los estabilizadores de mercapturo de estaño comprenden combinaciones de bis(iso-tioglicolatos) de dialquilestaño con tris(iso-tioglicolatos) de monoalquilestaño. Los estabilizadores de éster de estaño inverso comprenden combinaciones de bis(2-mercaptoetiloleatos) de dialquilestaño. Otros estabilizadores de organoestaño que pueden añadirse a la composición de la invención comprenden ésteres de carboxilato de dialquilestaño, de los cuales los más comunes son ésteres de maleato de dialquilestaño, tales como octoato de maleato de dialquilestaño.

30 Si se añade un estabilizador de organoestaño a la composición de resina de la invención, dicha composición de resina comprende el estabilizador de organoestaño preferiblemente en una cantidad de al menos 0,1 phr, más preferiblemente de 0,1 phr a aproximadamente 1,75 phr y lo más preferiblemente de 0,25 phr a 1,5 phr. Por ejemplo, la composición de resina comprende el estabilizador de organoestaño en una cantidad de entre 0,25 phr y 1,25 phr.

35 Alternativamente, la composición de resina comprende el estabilizador de organoestaño en una cantidad de al menos el 0,1% en peso, más preferiblemente del 0,1% en peso al 2,5% en peso y lo más preferiblemente del 0,1% en peso al 2% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina comprende el estabilizador de organoestaño en una cantidad de entre el 0,1% en peso y el 2% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina comprende el estabilizador de organoestaño en una cantidad del 0,1% en peso al 1,75% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

40 En una realización preferida, se añade un agente de nucleación a la composición de resina. El agente de nucleación se selecciona preferiblemente de manera que se promueve la formación de burbujas para la formación de espuma. En una realización preferida, el agente de nucleación no apoya la cristalización. Los agentes de nucleación que promueven las burbujas pueden incluirse opcionalmente en la composición de resina. Tales agentes de nucleación que promueven las burbujas pueden seleccionarse de una variedad de sólidos inertes que se da a conocer en la técnica anterior que son útiles como tales agentes de nucleación, incluyendo mezclas de ácido cítrico y bicarbonato de sodio u otros bicarbonatos de metales alcalinos, talco, óxido de silicio, tierra de diatomeas, caolín, ácidos policarboxílicos y sus sales, y dióxido de titanio. También pueden encontrarse adecuados otros sólidos inertes dados a conocer en la técnica para estos fines.

50 En una realización preferida, la composición de resina comprende el agente de nucleación preferiblemente en una cantidad de al menos 1 phr, más preferiblemente de 2 phr a aproximadamente 6 phr y lo más preferiblemente de 3 phr a 5 phr. Por ejemplo, la composición de resina comprende la nucleación en una cantidad de entre 4 phr y 4,5 phr.

Alternativamente, la composición de resina comprende el agente de nucleación en una cantidad de al menos el 2% en peso, más preferiblemente del 2% en peso al 5% en peso y lo más preferiblemente del 2,5% en peso al 5% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina comprende el agente de nucleación en una cantidad de entre el 2,5% en peso y el 4% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, la composición de resina comprende el agente de nucleación en una cantidad del 3% en peso al 3,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

Adicional o alternativamente, pueden añadirse aditivos adicionales tales como lubricantes, estearato de calcio y/o dióxido de titanio, si es necesario. Tales aditivos adicionales están presentes preferiblemente en la composición de resina de al menos 0,25 phr, más preferiblemente de 0,5 phr a 2 phr y lo más preferiblemente de 1 phr a 1,5 phr. Por ejemplo, la composición de resina comprende estos aditivos adicionales en una cantidad de 1,35 phr. En una realización especialmente preferida, los aditivos adicionales comprenden una mezcla de un lubricante de 0,15 phr, estearato de calcio de 0,2 phr y dióxido de titanio de 1 phr. Los lubricantes, estearatos de calcio y/o dióxidos de titanio adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los lubricantes útiles incluyen el lubricante disponible de Reagens Deutschland GmbH como Realube 3010. Los estearatos de calcio útiles incluyen el estearato de calcio disponible de Reagens Deutschland GmbH como Realube AIS. Los dióxidos de titanio útiles incluyen el dióxido de titanio disponible de Dupont, Wilmington, EE.UU. como Dupont R960.

Alternativamente, la composición de resina comprende aditivos adicionales en una cantidad de al menos el 0,5% en peso, más preferiblemente del 0,5% en peso al 2% en peso y lo más preferiblemente del 1% en peso al 1,75% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la composición de resina comprende aditivos adicionales en una cantidad de entre el 1% en peso y el 1,5% en peso, basándose en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de resina comprende aditivos adicionales en una cantidad del 1% en peso al 1,25% en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

En una realización preferida, la composición de resina comprende una mezcla de al menos una resina de polímero, en la que la al menos una resina de polímero es un homopolímero de poli(cloruro de vinilo), un modificador de impacto acrílico, un adyuvante de procesamiento que comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular que tiene una razón molar de aproximadamente 1:1, un estabilizador que contiene Ca-Zn y aditivos adicionales seleccionados de un lubricante, estearato de calcio y dióxido de titanio.

En una realización especialmente preferida, la composición de resina comprende una mezcla de al menos una resina de polímero en una cantidad de 100 phr, en la que la al menos una resina de polímero es un homopolímero de poli(cloruro de vinilo), un modificador de impacto acrílico en una cantidad de 4 phr, un adyuvante de procesamiento que comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular que tiene una razón molar de 1:1 en una cantidad de 2 phr, un estabilizador que contiene Ca-Zn en una cantidad de 4,3 phr y aditivos adicionales seleccionados de un lubricante, estearato de calcio y dióxido de titanio en una cantidad de 1,35 phr.

En otro aspecto, se proporciona un método para preparar un producto de polímero rígido espumado, que comprende las siguientes etapas: proporcionar la composición para preparar un producto de polímero rígido espumado, y someter la composición a condiciones en las que dicha composición se convierte en un producto de polímero rígido espumado.

Las condiciones de procedimiento apropiadas para preparar productos de polímeros rígidos espumados se conocen comúnmente por el experto y/o pueden establecerse por modificaciones de rutina basadas en el conocimiento general común.

Por ejemplo, los componentes descritos anteriormente pueden combinarse por técnicas de mezclado de alta cizalladura convencionales conocidas comúnmente por el experto.

Después de que los componentes de la composición de resina se hayan combinado por técnicas de mezclado de alta cizalladura convencionales, la composición de resina de la presente invención puede convertirse en una espuma de polímero rígido por técnicas de procesamiento convencionales tales como moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión o moldeo por extrusión conocidas comúnmente por el experto.

En una realización preferida, la composición de resina de la presente invención se procesa en una prensa extrusora convencional que se ha equipado con la boquilla deseada y en la que la prensa extrusora se ha calentado hasta la temperatura deseada. La prensa extrusora se hace funcionar a una velocidad de husillo, temperaturas y tiempos de residencia tales que se forman productos de espuma de polímeros rígidos que son comercialmente aceptables.

Por ejemplo, la resina puede procesarse en una prensa extrusora de doble husillo Haake con una configuración de

husillo contrarrotatorio (Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Alemania). El perfil de temperatura para las zonas de calentamiento 1 a 4 de la prensa extrusora Haake se ajusta preferiblemente a temperaturas de entre 140°C y 200°C cada una desde la tolva hasta la boquilla.

5 En una realización preferida, el perfil de temperatura para las zonas de calentamiento 1 a 4 de la prensa extrusora Haake se ajusta de manera que la zona de calentamiento 1 tiene una temperatura de entre 150°C y 160°C, la zona de calentamiento 2 tiene una temperatura de entre 160°C y 170°C, la zona de calentamiento 3 tiene una temperatura de entre 170°C y 180°C y la zona de calentamiento 4 tiene una temperatura de entre 175°C y 185°C. En una realización especialmente preferida, el perfil de temperatura para las zonas de calentamiento 1 a 4 de la prensa extrusora Haake se ajusta preferiblemente a temperaturas de 155°C, 165°C, 175°C y 180°C desde la tolva hasta la boquilla.

10 En una realización preferida, la velocidad de husillo de la prensa extrusora Haake se ajusta en el intervalo de 10 rpm a 50 rpm, más preferiblemente en el intervalo de 10 rpm a 40 rpm y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 rpm a 30 rpm, por ejemplo, 25 rpm.

15 La ventaja de la composición de resina de la presente invención es que la cantidad de partículas de carbonato de calcio puede aumentarse sin comprometer la densidad y el peso de la pieza en el producto de espuma de polímero rígido final obtenido. Las espumas preparadas a partir de la composición de resina de la presente invención presentan excelentes propiedades, por ejemplo, el producto de polímero rígido espumado obtenido tiene una densidad menor de 1,33 g/cm³ y preferiblemente de entre 0,5 g/cm³ y 1,33 g/cm³. Por ejemplo, el producto de polímero rígido espumado tiene una densidad menor de 1,33 g/cm³, preferiblemente menor de 1 g/cm³, más preferiblemente menor de 0,8 g/cm³, incluso más preferiblemente menor de 0,75 g/cm³ y lo más preferiblemente menor de 0,73 g/cm³.

20 Adicional o alternativamente, el producto de polímero rígido espumado obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23°C de entre 1,65 kJ/m² y 2,00 kJ/m², más preferiblemente entre 1,70 kJ/m² y 1,95 kJ/m² y lo más preferiblemente entre 1,75 kJ/m² y 1,80 kJ/m², medida según la norma ISO 179/1eA sobre muestra extruidas.

25 El término "resistencia de impacto de Charpy" en el significado de la presente invención se refiere a la energía cinética por área unitaria requerida para romper una muestra de prueba bajo un impacto de flexión. La muestra de prueba se sujeta como un haz simplemente soportado y se le somete a impacto por un péndulo de vaivén. La pérdida de energía por el péndulo es igual a la energía absorbida por la muestra de prueba.

30 En una realización preferida adicional, el producto de polímero rígido obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención es un producto de polímero de PVC rígido espumado. Se prefiere que el producto de polímero rígido obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención sea un producto de polímero de PVC-μ rígido espumado.

35 Por ejemplo, el producto de polímero de PVC-μ rígido espumado obtenido tiene una densidad menor de 1,33 g/cm³, preferiblemente menor de 1 g/cm³, más preferiblemente menor de 0,80 g/cm³, incluso más preferiblemente menor de 0,75 g/cm³ y lo más preferiblemente menor de 0,73 g/cm³. Adicional o alternativamente, el producto de polímero de PVC-μ rígido espumado obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23°C de entre 1,65 kJ/m² y 2,00 kJ/m², más preferiblemente entre 1,70 kJ/m² y 1,95 kJ/m² y lo más preferiblemente entre 1,75 kJ/m² y 1,80 kJ/m², medida según la norma ISO 179/1eA sobre muestras extruidas.

40 En una realización preferida, el producto de polímero rígido espumado obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención muestra una distribución de tamaño celular homogéneo.

Por consiguiente, en un aspecto adicional, la presente invención también proporciona un producto de polímero rígido espumado que puede obtenerse a partir de la composición de resina de la presente invención.

45 En una realización preferida, el producto de polímero rígido espumado es una tubería, un perfil de ventana, un perfil de persiana enrollable o una lámina.

Según otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula d_{50} de entre 0,1 μm y 1 μm, medida según el método de sedimentación, para reducir la densidad de un producto de polímero rígido espumado.

50 Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la presente invención, pero no se pretende que restrinjan la invención a las realizaciones mostradas a modo de ejemplo. Los ejemplos a continuación muestran la eficacia de la composición que contiene carbonato de calcio tratado superficialmente para reducir la densidad de un producto de

polímero de PVC rígido espumado según la presente invención.

Descripción de las figuras

La figura 1 ilustra el efecto de diversos productos de carbonato de calcio sobre la densidad de PVC de espuma libre para los ejemplos comparativos E1 a E10 y E14 y los ejemplos E11 a E13 y E15 a E17.

- 5 La figura 2 ilustra el efecto de diversos productos de carbonato de calcio sobre la resistencia al impacto de Charpy de PVC de espuma libre para los ejemplos comparativos E1 a E10 y E14 y los ejemplos E11 a E13 y E15 a E17.

Ejemplos

A. Métodos de medición

- 10 Si no se indica lo contrario, los parámetros mencionados en la presente invención se miden según los métodos de medición descritos a continuación.

A1. Densidad

- 15 Se hacen mediciones de densidad con el kit de densidad de Mettler Toledo usando la técnica de flotación. Para la determinación, se cortan 5 muestras de las espumas de PVC obtenidas teniendo cada muestra dimensiones de 10x10 mm² y se pesan. Posteriormente, se mide la flotación (P) en agua destilada y se calcula la densidad con la fórmula $(M/(M-P)) \cdot \text{densidad del agua}$.

A2. Valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50}

A lo largo de toda la presente invención, d_{50} es la mediana de diámetro de partícula en peso, es decir, que representa el tamaño de partícula de modo que el 50% en peso de las partículas sean más gruesas o más finas.

- 20 La mediana de diámetro de partícula en peso se midió según 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 instrumento Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento los conoce el experto y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una disolución acuosa de Na₄P₂O₇ al 0,1% en peso. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y supersónico.

25 A3. Área superficial específica (BET)

El área superficial específica se midió usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277.

A4. Resistencia al impacto de Charpy

- 30 La resistencia al impacto de Charpy (23°C ± 2°C y el 50% de humedad relativa ± el 10% de humedad relativa) se midió según la norma ISO 179/1eA sobre en muestras extruidas que se cortaron del producto extruido en la dirección de la máquina.

A5. Contenido en humedad

- 35 Se determina el contenido en humedad de la carga inorgánica por análisis termogravimétrico (TGA). Los métodos analíticos de TGA proporcionan información referente a las pérdidas de masa con mayor exactitud, y es un conocimiento común; por ejemplo, se describe en "Principles of Instrumental analysis", quinta edición, Skoog, Holler, Nieman, 1998 (primera edición 1992) en el capítulo 31, páginas 798 a 800, y en muchos otros trabajos de referencia comúnmente conocidos. En la presente invención, el análisis termogravimétrico (TGA) se realiza usando un instrumento TGA 851 de Mettler Toledo basado en una muestra de 500 ± 50 mg y temperaturas de exploración de 25°C a 350°C a una velocidad de 20°C/minuto bajo un flujo de aire de 70 ml/min.

Alternativamente, el contenido en humedad de la carga inorgánica se determina por el método de horno.

40 B. Preparación y pruebas de las muestras

Los componentes y las cantidades respectivas de las composiciones de resina preparadas en los ejemplos comparativos E1 a E9 se explican resumidamente en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Ejemplo/componente (phr)	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Valor K 60 de PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estabilizador que contiene Ca-Zn	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Estearato de calcio	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Aditivo lubricante	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Dióxido de titanio	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Polímero acrílico de alto PM	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Polímero acrílico de bajo PM	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Modificador de impacto	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Azodicarbonamida	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Omyacarb FT	-	5	10	15	20	-	-	-	-
XP-7100T	-	-	-	-	-	5	10	15	20

En particular, se usaron los siguientes componentes comercialmente disponibles para preparar las composiciones:

5 polímero de poli(cloruro de vinilo) que tiene un valor K de 60 (comercialmente disponible bajo el nombre comercial Evipol SH6030 PVC; INEOS Chlor Americas Inc., Wilmington, EE.UU.),

estabilizador que contiene Ca-Zn (comercialmente disponible bajo el nombre comercial Stabilox CZ 2913 GN; Inter-Harz GmbH, Elmshorn, Alemania),

10 estearato de calcio (comercialmente disponible bajo el nombre comercial Realube AIS), aditivo lubricante (comercialmente disponible bajo el nombre comercial Realube 3010), polímero acrílico de bajo peso molecular (comercialmente disponible bajo el nombre comercial adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA101; Kaneka Texas Corporation, Pasadena, EE.UU.), polímero acrílico de alto peso molecular (comercialmente disponible bajo el nombre comercial adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA40; Kaneka Texas Corporation, Pasadena, EE.UU.), y modificador de impacto acrílico (comercialmente disponible bajo el nombre comercial Paraloid™ KM 366; Dow Chemical Company, Midland, EE.UU.).

15 Dióxido de titanio (comercialmente disponible bajo el nombre comercial Dupont R960; Dupont, Wilmington, EE.UU.).

Azodicarbonamida (comercialmente disponible bajo el nombre comercial Forte-cell***; Cellular Additives, Asheville, EE.UU.).

20 Los ejemplos comparativos E2 a E5 comprenden además Omyacarb® FT en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto comercialmente disponible de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 1% en peso de ácido esteárico, que tenía las siguientes propiedades:

d_{50} = aproximadamente 1,4 μm .

área superficial BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = aproximadamente 5,5 m^2/g .

5 Los ejemplos comparativos E6 a E9 comprenden además XP-7100T en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 0,5% en peso de ácido esteárico y con aproximadamente el 0,5% en peso de un dispersante que tiene un peso molecular de 35.000 g/mol preparado a partir del 92% en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 2.000 g/mol y el 8% en peso de ácido acrílico y totalmente neutralizado por sosa, que tenía las siguientes propiedades:

d_{50} = aproximadamente 1,4 μm .

Área superficial BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = aproximadamente 5,5 m^2/g .

10 Los componentes y las cantidades respectivas en phr de las composiciones de resina preparadas en los ejemplos E11 a E13 y E15 a E17, según la presente invención, y los ejemplos comparativos E10 a E14 se explican resumidamente en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

Ejemplo/componente (phr)	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17
Valor K 60 de PVC	100	100	100	100	100	100	100	100
Estabilizador que contiene Ca-Zn	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Estearato de calcio	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Aditivo lubricante	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Dióxido de titanio	1	1	1	1	1	1	1	1
Polímero acrílico de alto PM	1	1	1	1	1	1	1	1
Polímero acrílico de bajo PM	1	1	1	1	1	1	1	1
Modificador de impacto	4	4	4	4	4	4	4	4
Azodicarbonamida	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Omyacarb UFT	5	10	15	20	-	-	-	-
Hydrocarb UFT Extra	-	-	-	-	5	10	15	20

15 Los componentes de la resina están comercialmente disponibles tal como se explicó de manera resumida anteriormente bajo la tabla 1.

El ejemplo comparativo E10 y los ejemplos E11 a E13 según la presente invención comprenden además Omyacarb UFT en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto comercialmente disponible de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 1% en peso de ácido esteárico, que tenía las siguientes propiedades:

20 d_{50} = aproximadamente 0,7 μm .

área superficial BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = aproximadamente 9,5 m^2/g .

25 El ejemplo comparativo E14 y los ejemplos E15 a E17 según la presente invención comprenden además Hydrocarb UFT Extra en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto comercialmente disponible de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 0,5% en peso de ácido esteárico y con aproximadamente el 0,5% en peso de un dispersante que tiene un peso molecular de 35.000 g/mol preparado a partir del 92% en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 2.000 g/mol y el 8% en peso de ácido acrílico y totalmente neutralizado

por sosa, que tenía las siguientes propiedades:

d_{50} = aproximadamente 0,7 μm .

Área superficial BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = aproximadamente 9,5 m^2/g .

Las propiedades de las muestras según los ejemplos comparativos E1 a E9 se muestran en la siguiente tabla 3:

5

Tabla 3

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Densidad (g/cm^3)	0,55	0,64	0,7	0,72	0,73	0,63	0,68	0,72	0,76
Resistencia al impacto de Charpy a 23°C (kJ/m^2)	1,8	1,78	1,71	1,71	1,76	1,79	1,67	1,73	1,72
Desv. est. \pm (kJ/m^2)	0,23	0,25	0,26	0,27	0,15	0,22	0,22	0,23	0,07

Los datos de los ejemplos comparativos E2 a E9 demuestran que la incorporación de carbonato de calcio que tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de aproximadamente 1,4 μm en la espuma aumenta la densidad por encima del ejemplo comparativo E1 que representa un control no cargado, es decir, la composición no contiene carbonato de calcio.

10

Los datos demuestran además que la densidad aumenta con cargas mayores de tal carbonato de calcio. El mayor aumento en la densidad se obtiene para los niveles de dosificación de 20 phr de Omyacarb FT y XP-7100T, respectivamente (véanse los ejemplos comparativos E5 y E9).

Además, los datos muestran que el rendimiento de impacto de Charpy es equivalente a través de los productos de carbonato y los niveles de carga usados en E2 a E9. El carbonato de calcio fino que tiene un valor de mediana diámetro de partícula en peso d_{50} de 1,4 μm , desarrolla excelentes propiedades de impacto de Charpy a hasta 20 phr (véanse los ejemplos comparativos E5 y E9) en comparación con el ejemplo comparativo no cargado E1.

15

Las propiedades de las muestras según los ejemplos E10 a E17 se muestran en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17
Densidad (g/cm^3)	0,61	0,65	0,67	0,71	0,63	0,67	0,69	0,73
Resistencia al impacto de Charpy a 23°C (kJ/m^2)	1,87	1,92	1,82	1,77	1,85	1,84	1,81	1,71
Desv. est. \pm (kJ/m^2)	0,17	0,27	0,29	0,3	0,3	0,34	0,3	0,17

20

Los datos de los ejemplos comparativos E10 y E14 y los ejemplos E11 a E13 y E15 a E17 demuestran que también la incorporación de carbonato de calcio ultrafino que tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de 0,7 μm en la espuma aumenta la densidad por encima del ejemplo comparativo E1 (densidad de 0,55 g/cm^3 ; véase E1 en la tabla 3 anterior).

25

Los datos demuestran además que por encima de 5 phr, las partículas ultrafinas que tienen un valor de mediana diámetro de partícula en peso d_{50} de 0,7 μm desarrollan menores densidades de espuma que los materiales finos que tienen un valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de aproximadamente 1,4 μm (véase E2 a E9 en la tabla 3 anterior).

Además, puede reunirse a partir de la tabla 4 que el producto de carbonato de calcio ultrafino Omyacarb UFT (E10 a E13) desarrolla excelentes densidades de espuma, lo que es incluso más eficaz en la reducción de la densidad de la espuma en comparación con el producto de carbonato de calcio ultrafino Hydrocarb UFT Extra (E14 a E17).

5 Además de esto, los datos muestran que el rendimiento de impacto de Charpy también es equivalente a través de los productos de carbonato y los niveles de carga usados en E10 a E17. El carbonato de calcio ultrafino que tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de aproximadamente $0,7 \mu\text{m}$ desarrolla excelentes propiedades de impacto de Charpy a hasta 20 phr (véanse E13 y E17) en comparación con el ejemplo comparativo no cargado E1.

10 Por motivos ilustrativos, el efecto de los productos de carbonato de calcio respectivos sobre la densidad de PVC de espuma libre se explica resumidamente en la figura 1 para los ejemplos comparativos E1 a E10 y E14 y los ejemplos E11 a E13 y E15 a E17.

Además, por motivos ilustrativos, el efecto de los productos de carbonato de calcio respectivos sobre la resistencia al impacto de Charpy de PVC de espuma libre se resume en la figura 2 para los ejemplos comparativos E1 a E10 y E14 y los ejemplos E11 a E13 y E15 a E17.

15 En consecuencia, se ha mostrado que una composición para preparar productos de polímeros rígidos espumados que comprenden un carbonato de calcio especialmente tratado superficialmente y azodicarbonamida es altamente eficaz en la reducción de la densidad de la espuma.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina para preparar productos de polímeros rígidos espumados, comprendiendo dicha composición:
 - a) al menos una resina de polímero,
 - 5 b) un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de entre 0,5 μm y 0,9 μm , medida según el método de sedimentación, en una cantidad de al menos 10 partes por cien partes de la al menos una resina de polímero (phr), y
 - c) un agente de soplado en una cantidad de menos de 1 phr.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el carbonato de calcio tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de desde 0,6 μm hasta 0,8 μm y preferiblemente de 0,7 μm , medida según el método de sedimentación.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de 8 μm , preferiblemente menor de 6 μm y más preferiblemente de aproximadamente 4 μm .
- 15 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbonato de calcio tiene un área superficial específica de desde 1 m^2/g hasta 25 m^2/g , preferiblemente de 5 m^2/g a 15 m^2/g y más preferiblemente de 8 m^2/g a 13 m^2/g , medida usando nitrógeno y el método BET.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado.
- 20 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, preferiblemente por un recubrimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo.
- 25 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el carbonato de calcio está presente en una cantidad de al menos 5,0 phr, preferiblemente de al menos 10 phr, más preferiblemente de al menos 15 phr y lo más preferiblemente de 20 phr.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de soplado está presente en una cantidad de entre 0,3 phr y 0,8 phr y lo más preferiblemente en una cantidad de entre 0,5 phr y 0,7 phr y/o el agente de soplado es azodicarbonamida.
- 30 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que comprende agentes de nucleación, estabilizadores, modificadores de impacto, aditivos lubricantes, adyuvantes de procesamiento y mezclas de los mismos.
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la al menos una resina de polímero se selecciona del grupo que comprende resinas de polímero halogenadas, resinas estirénicas, resinas acrílicas, poliolefinas, resinas de policarbonato, resinas de poliéster insaturadas, resinas de poliuretano, resinas de poliamida y mezclas de las mismas, preferiblemente la resina de polímero es PVC.
- 35 11. Composición según la reivindicación 10, en la que la resina de PVC tiene un valor K de entre 50 y 68.
12. Método para preparar un producto de polímero rígido espumado que comprende las siguientes etapas:
 - 40 a) proporcionar la composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y
 - b) someter la composición de resina de la etapa a) a condiciones en las que dicha composición de resina se convierte en un producto de polímero rígido espumado.
13. Método según la reivindicación 12, en el que el producto de polímero rígido espumado obtenido tiene una densidad menor de 1 g/cm^3 , preferiblemente menor de 0,80 g/cm^3 , más preferiblemente menor de 0,75 g/cm^3 y lo más preferiblemente menor de 0,73 g/cm^3 , por ejemplo de aproximadamente 0,71 g/cm^3 .
- 45

14. Método según la reivindicación 12 ó 13, en el que el producto de polímero rígido espumado obtenido tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23°C de entre 1,65 kJ/m² y 2 kJ/m², más preferiblemente entre 1,70 kJ/m² y 1,95 kJ/m² y lo más preferiblemente entre 1,75 kJ/m² y 1,80 kJ/m², medida según la norma ISO 179/1eA sobre muestras extruidas.
- 5 15. Uso de un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de desde 0,5 μm hasta 0,9 μm , medida según el método de sedimentación, para reducir la densidad de un producto de polímero rígido espumado.
- 10 16. Uso según la reivindicación 15, en el que el carbonato de calcio tiene una mediana de diámetro de partícula en peso d_{50} de desde 0,6 μm hasta 0,8 μm y más preferiblemente de 0,7 μm , medida según el método de sedimentación.
17. Uso según la reivindicación 15 ó 16, en el que el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de 8 μm , preferiblemente menor de 6 μm y más preferiblemente de 4 μm .
- 15 18. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que el carbonato de calcio tiene un área superficial específica de desde 1 m²/g hasta 25 m²/g, preferiblemente de 5 m²/g a 15 m²/g y más preferiblemente de 8 m²/g a 13 m²/g, medida usando nitrógeno y el método BET.
19. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado.
- 20 20. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que al menos el 1% del área superficial accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, preferiblemente por un recubrimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo.
21. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, en el que el carbonato de calcio está presente en una cantidad de al menos 5 phr, preferiblemente de al menos 10 phr, más preferiblemente de al menos 15 phr y lo más preferiblemente de 20 phr.
- 25 22. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, en el que el producto de polímero rígido espumado tiene una densidad menor de 1 g/cm³, preferiblemente menor de 0,8 g/cm³, más preferiblemente menor de 0,75 g/cm³ y lo más preferiblemente menor de 0,73 g/cm³, por ejemplo de aproximadamente 0,71 g/cm³.
- 30 23. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 22, en el que el producto de polímero rígido espumado tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23°C de entre 1,65 kJ/m² y 2 kJ/m², más preferiblemente entre 1,70 kJ/m² y 1,95 kJ/m² y lo más preferiblemente entre 1,75 kJ/m² y 1,80 kJ/m², medida según la norma ISO 179/1eA sobre muestras extruidas.
24. Producto de polímero rígido espumado preparado a partir de la composición de resina según las reivindicaciones 1 a 11.

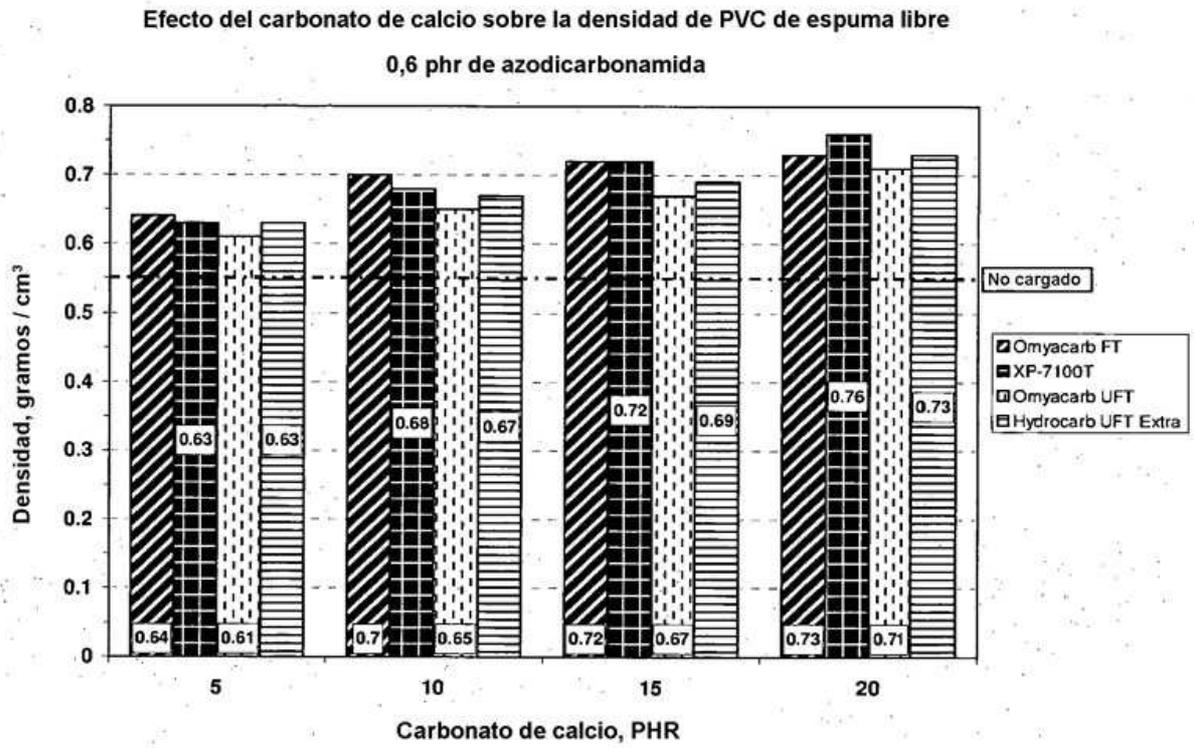


Figura 1

Efecto del carbonato de calcio sobre la resistencia al impacto de Charpy de PVC de espuma libre
0,6 phr de azo

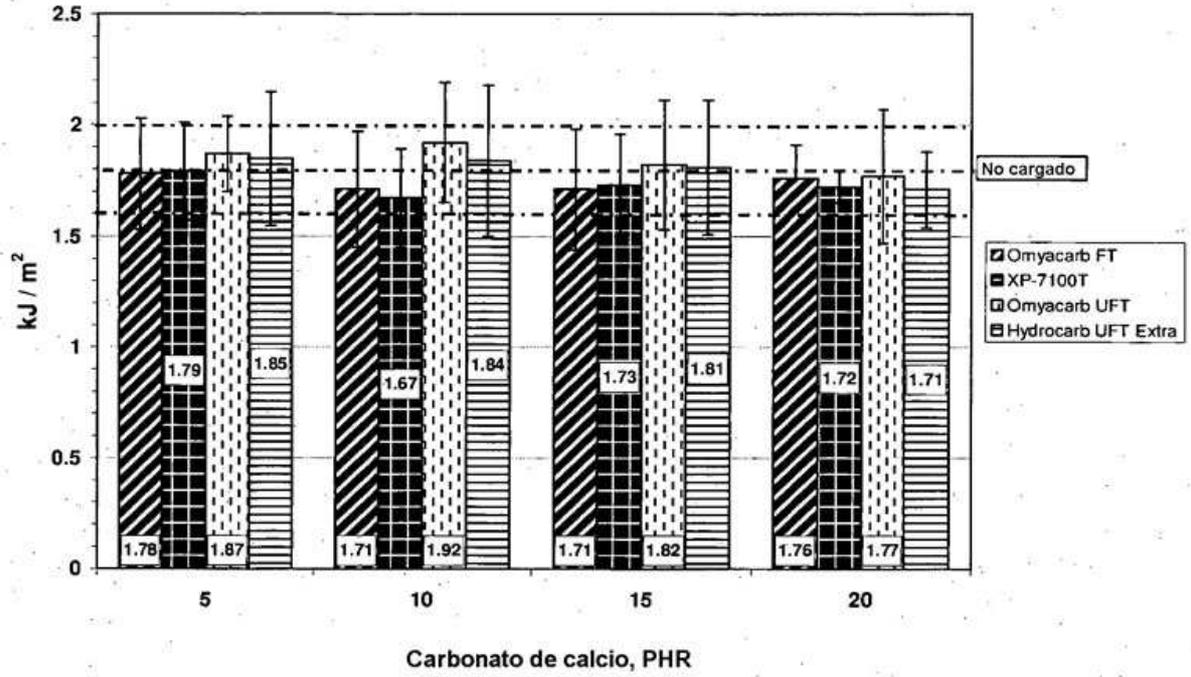


Figura 2