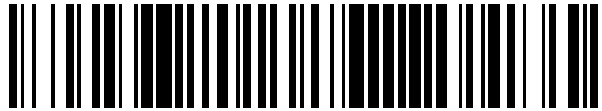


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 077**

51 Int. Cl.:

C08J 11/04 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C09C 1/02 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2012 E 13160881 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2610290**

54 Título: **Métodos y composiciones relacionadas con el reciclaje de residuos poliméricos**

30 Prioridad:

20.06.2011 EP 11290277

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

10.03.2015

73 Titular/es:

**IMERYS MINERALS LIMITED (100.0%)
Par Moor Centre Par Moor Road
Par. Cornwall PL24 2SQ, GB**

72 Inventor/es:

SLATER, JOHN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 531 077 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

Métodos y composiciones relacionadas con el reciclaje de residuos poliméricos

5
Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas, por ejemplo, composiciones poliméricas recicladas, y a los artículos formados a partir de las composiciones poliméricas.

10
Antecedentes

Se conoce cómo incorporar materiales de relleno inorgánicos formados por partículas, tales como minerales inorgánicos molidos en composiciones poliméricas para una variedad de propósitos. Se han propuesto enfoques para mejorar la compatibilidad del relleno inorgánico y la composición polimérica. Por ejemplo, el documento US-A-7732514 describe una composición que comprende un material plástico, un sólido inorgánico formado por partículas tales como hidrato de aluminio y un modificador de la superficie de acoplamiento. En modificadores de la superficie de acoplamiento, el modificador interactúa tanto con la superficie del relleno formado por partículas como con la matriz polimérica.

20
El documento EP-A-2264108 describe un proceso para la preparación de un carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial en un ambiente acuoso y una suspensión acuosa de carbonato de calcio tratado mediante reacción superficial que puede ser obtenido a partir de la misma.

25
En los últimos años, el reciclaje de materiales residuales poliméricos ha pasado a primer plano. Sin embargo, el reciclaje de material residual polimérico ha presentado retos que no se encuentran necesariamente durante la preparación de composiciones poliméricas derivadas de un polímero virgen.

30
Estos retos incluyen el problema de la contaminación y la formación de suciedad por los residuos poliméricos como resultado de su uso original y durante la recolección después de utilizarlos y el procesamiento inicial. Tal contaminación puede ser en forma de impurezas volátiles y / o sólidas. La presencia de tales contaminantes imparte olores desagradables al material polimérico residual y, si no se elimina apropiadamente, puede afectar en forma adversa la calidad del polímero final reciclado. Típicamente, los residuos poliméricos se tratan en una sola etapa de lavado para remover los contaminantes.

35
Además, los flujos de residuos poliméricos a menudo comprenden una mezcla de diferentes tipos de polímeros, por ejemplo, polietileno y polipropileno, que pueden presentar problemas de compatibilidad en polímeros reciclados preparados a partir de tales flujos de residuos poliméricos mixtos. Convencionalmente, por lo tanto, se hace mayor hincapié en la separación de polímeros en sus tipos constituyentes antes del procesamiento posterior. Sin embargo, tal separación es técnicamente difícil y por lo tanto relativamente costosa.

40
Por lo tanto, ya que la necesidad de reciclar materiales residuales poliméricos aumenta, existe una necesidad continuada por desarrollar nuevos métodos y composiciones para el procesamiento económicamente viable de los materiales residuales poliméricos hasta composiciones y artículos poliméricos de alta calidad.

45
Los presentes inventores han encontrado nuevos materiales de relleno para uso en composiciones poliméricas, particularmente composiciones poliméricas derivadas de residuos poliméricos después de haber sido consumidas, así como nuevos procesos para reciclar los materiales residuales poliméricos, que están dirigidos o que al menos mejoran los problemas antes mencionados y que también permiten la producción de composiciones poliméricas recicladas de alta calidad con bajo contenido de olor.

Resumen de la invención

55
De acuerdo con un primer aspecto, se proporciona una composición polimérica que comprende:

un polímero, en donde el polímero comprende de 90 a 100% en peso de una mezcla de polietileno y polipropileno; y al menos 3% en peso de un material de relleno funcional que incluye

60
i. un material inorgánico formado por partículas; y

ii. un recubrimiento sobre la superficie del material inorgánico formado por partículas, en donde el recubrimiento comprende:

65
un primer compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes.

De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona un artículo manufacturado formado a partir de la composición polimérica del primer aspecto de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

5 La Figura 1 representa la distribución de tamaño de partícula de los carbonatos de calcio molidos en húmedo y molidos en seco utilizados en el Ejemplo 1.

10 La Figura 2 es un gráfico que resume diversas propiedades de tracción de los materiales compuestos que comprenden el carbonato recubierto molido en húmedo de la Figura 1, como los preparados en el Ejemplo 1.

La Figura 3 es un gráfico que resume diversas propiedades de tracción de los materiales poliméricos compuestos que comprenden el carbonato recubierto molido en seco de la Figura 1, como los preparados en el Ejemplo 1.

15 La Figura 4 es un gráfico que resume diversas propiedades de impacto Charpy sin muesca de materiales poliméricos compuestos que comprenden el carbonato recubierto molido en húmedo de la Figura 1, como los preparados en el Ejemplo 1.

20 La Figura 5 es un gráfico que resume diversas propiedades de impacto Charpy sin muesca de materiales poliméricos compuestos que comprenden el carbonato recubierto molido en seco de la Figura 1, como los preparados en el Ejemplo 1.

25 La Figura 6 es un gráfico que resume el límite elástico de flexión de piezas de prueba moldeadas por inyección preparadas de acuerdo con el Ejemplo 2.

La Figura 7 es un gráfico que resume el módulo de flexión de piezas de prueba moldeadas por inyección preparadas de acuerdo con el Ejemplo 2.

30 La Figura 8 es un gráfico que resume la energía pico Charpy con muesca de piezas de prueba moldeadas por inyección preparadas de acuerdo con el Ejemplo 2.

Descripción detallada

Procesos

35 En ciertas formas de realización, el polímero es un polímero reciclado, que puede ser obtenido mediante reciclaje de residuos poliméricos, tales como un polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor.

40 El reciclaje se refiere al procesamiento de materiales para volver a ser usados de acuerdo a su propósito original o para otro propósito.

Por lo tanto, se describe aquí un proceso para reciclar material residual polimérico después de haber sido desechado por el consumidor que comprende:

45 proporcionar al menos un polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor;
limpiar el polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor;
proporcionar un material de relleno funcional que comprende

50 i. un material inorgánico formado por partículas; y
ii. un recubrimiento que comprende un primer compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes; y

combinar el polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor y el material de relleno funcional para formar un polímero reciclado.

55 El polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor es típicamente triturado, convertido en escamas, astillado o granulado antes de la etapa de limpieza. Los procesos y aparatos para la trituración, formación de escamas, astillado o granulado de los residuos poliméricos son bien conocidos en la técnica, como será fácilmente evidente para alguien normalmente capacitado en la técnica.

60 La etapa de limpieza puede comprender el lavado, con o sin técnicas de separación por flotación, de los residuos poliméricos para remover la suciedad arraigada y otras impurezas volátiles y sólidas. Típicamente, se lavan los residuos poliméricos en un tanque de lavado en presencia de agua y otros aditivos de limpieza, tales como tensoactivos, detergentes y similares. El material residual polimérico puede ser agitado mecánicamente para facilitar la remoción de las impurezas. Adicionalmente, los residuos poliméricos pueden ser sometidos a abrasión durante la

65

etapa de lavado, por ejemplo, con un cepillo y similares. Una ventaja de la limpieza en húmedo es que puede combinar separación por densidad y la limpieza de las corrientes de residuos poliméricos mixtos que comprenden polietileno (PE), polipropileno (PP) y otras fracciones poliméricas para producir una fracción separada con una densidad aproximadamente menor a 1 g/cm^3 , que contendría principalmente (por ejemplo, más del 90% en peso) PE y PP.

La limpieza puede comprender limpieza en seco del polímero residual para remover las impurezas volátiles y sólidas del polímero residual. Una planta de limpieza en seco adecuada incluye una cámara, que puede ser cilíndrica, en la cual se hace girar el material residual polimérico en presencia de un gas y se mantiene en suspensión. La limpieza en seco puede incluir la centrifugación del material polimérico residual. El gas se calienta preferiblemente por encima de la temperatura ambiente. La temperatura puede estar en el rango de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, por ejemplo, entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y $150 \text{ }^\circ\text{C}$. El gas puede ser aire caliente. Una persona ordinariamente capacitada en la técnica será capaz de determinar las temperaturas adecuadas por encima de la temperatura ambiente. La turbulencia asegura un excelente efecto de secado (por ejemplo, un contenido promedio constante de humedad de aproximadamente el 2%). Las impurezas tales como arena, tierra, papel y fibras se pueden separar por medio de tamices y el material limpio se pasa a un punto de descarga del material para procesamiento adicional. Las impurezas se pueden separar por medio de uno o más filtros para la masa fundida incorporados en los tamices. Por lo tanto, el proceso puede comprender además la filtración de la masa fundida de polímero residual, opcionalmente al vacío. Este proceso de limpieza en seco se lleva a cabo en ausencia de disolvente(s) añadido(s) y por lo tanto se describe como limpieza en seco libre de disolvente. Este proceso de limpieza en seco se lleva a cabo en ausencia de agua añadida u otros líquidos acuosos.

A través de la remoción de las impurezas volátiles o sólidas, se reducen o erradican los olores desagradables asociados con tales impurezas debido, al menos en parte, a las etapas de limpieza novedosas de los procesos de la presente invención. La limpieza en seco libre de disolventes es particularmente ventajosa ya que permite la producción de residuos poliméricos completamente limpios a un coste relativamente bajo en comparación, por ejemplo, con una etapa convencional de lavado (en húmedo) utilizando detergentes y similares. Además, ya que los agentes de limpieza tales como detergentes y disolventes y similares no se utilizan en la limpieza en seco, no son necesarias etapas para remover estos agentes de limpieza antes de un procesamiento adicional. Además, debido a que los residuos poliméricos están en estado seco, no son necesarias medidas para secar los residuos poliméricos limpios antes de un procesamiento adicional.

La limpieza en seco (libre de disolventes) de los residuos poliméricos permite un proceso limpio, seco y relativamente suave (en comparación con los procesos de limpieza en húmedo convencionales) que, con un tiempo de permanencia relativamente corto, permite la producción de residuos poliméricos reciclados sin impactar adversamente la calidad de los residuos poliméricos.

Los residuos poliméricos se limpian en una serie de dos o más etapas de limpieza en seco (libres de disolvente), como se describió anteriormente. El material limpio descargado de la primera etapa de limpieza en seco se somete a una segunda etapa de limpieza en seco. Este proceso puede comprender además filtración de la masa fundida del polímero residual, opcionalmente al vacío. Este proceso puede comprender además una primera etapa de mezcla en la que el residuo polimérico limpiado en seco se combina con el material de relleno funcional y un aditivo opcional que contiene peróxido, que es seguido por una segunda etapa de mezcla en la que se combinan componentes adicionales, por ejemplo, auxiliares de deslizamiento y/o de proceso y/o agentes de desmoldado y/o antioxidantes, como se describe a continuación, con la composición de la primera etapa de mezcla.

La etapa de limpieza puede comprender una limpieza en seco con base en disolvente. Las técnicas de limpieza en seco con base en disolvente son bien conocidas en la técnica, como será fácilmente evidente para una persona capacitada en la técnica. Los disolventes típicos incluyen éteres de glicol, disolventes a base de hidrocarburos, silicona líquida, percloroetileno y CO_2 supercrítico. El dióxido de carbono supercrítico puede utilizarse como un disolvente más amistoso con el medio ambiente en comparación con los disolventes más tradicionales, tales como hidrocarburos y percloroetileno. El disolvente puede incluir una pequeña cantidad de detergente (por ejemplo, 0,5 a 1,5%) para mejorar el poder de limpieza. El detergente puede ser aniónico o catiónico. En otra forma de realización, el proceso de aclaramiento del primer aspecto de la invención no incluye limpieza en seco con base en un disolvente.

El polímero residual, por ejemplo, un polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor, puede ser prelavado antes de la limpieza en seco del polímero residual. Se describe aquí otro proceso para reciclar material residual polimérico que comprende:

- proporcionar al menos un polímero residual;
- limpiar el polímero residual en una primera etapa del proceso;
- limpiar el polímero residual en una segunda etapa del proceso;
- proporcionar un material de relleno funcional que incluye
 - i. un material inorgánico formado por partículas; y

ii. un recubrimiento que comprende un compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes; y

combinar el polímero residual y el material de relleno funcional para formar un polímero reciclado.

La primera y la segunda etapas de limpieza se describen más arriba. Una o ambas de las etapas de limpieza pueden incluir la limpieza en seco libre de disolvente como se describió anteriormente en conexión con el primer aspecto de la invención. La adaptación de protocolos de limpieza convencionales mediante el uso de al menos dos etapas de limpieza es ventajosa, ya que permite la producción de corrientes de residuos poliméricos relativamente más limpios que están sustancialmente desprovistas de impurezas volátiles y sólidas que de lo contrario pueden causar olores desagradables y/o afectar negativamente la calidad de la composición polimérica reciclada final.

La primera y/o la segunda etapas del proceso de limpieza pueden comprender una limpieza en seco con base en disolventes como se describió anteriormente. Los disolventes típicos incluyen éteres de glicol, disolventes a base de hidrocarburos, silicona líquida, percloroetileno y CO₂ supercrítico. El dióxido de carbono supercrítico puede utilizarse como un disolvente más amigable con el medio ambiente en comparación con los disolventes más tradicionales, tales como hidrocarburos y percloroetileno. El disolvente puede incluir una pequeña cantidad de detergente (por ejemplo, 0,5 a 1,5%) para mejorar el poder de limpieza. El detergente puede ser aniónico o catiónico.

Por lo tanto, la primera y segunda etapas del proceso pueden comprender o bien (i) el lavado, con o sin técnicas de separación por flotación, los residuos poliméricos para remover la suciedad arraigada y otras impurezas volátiles y sólidas, como se describió anteriormente, (ii) la limpieza en seco libre de disolvente, como se describió anteriormente o (iii) limpieza en seco con base en disolvente, como se describió anteriormente.

Se describe aquí otro proceso para reciclar material residual polimérico que comprende:

proporcionar al menos un polímero residual;
limpiar en seco el polímero residual;
proporcionar un material de relleno funcional que incluye

i. un material inorgánico formado por partículas; y
ii. un recubrimiento que comprende un compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes; y

combinar el polímero residual y el material de relleno funcional para formar un polímero reciclado.

La limpieza en seco del polímero residual de acuerdo con este proceso descrito anteriormente. Por lo tanto, la limpieza en seco del polímero residual puede comprender una limpieza en seco libre de disolvente del polímero residual o la limpieza en seco puede comprender una limpieza en seco con base en disolvente del polímero residual. La limpieza en seco del polímero residual puede comprender una limpieza en seco libre de disolvente y con base en disolvente del polímero residual en una serie de dos o más etapas de limpieza en seco. La limpieza en seco del residuo polimérico puede no incluir una limpieza en seco con base en disolvente.

De acuerdo con el primero, segundo y tercero aspectos de la invención, el polímero residual comprende al menos dos tipos de polímeros diferentes, por ejemplo, al menos tres tipos de polímeros diferentes. El polímero comprende polietileno (por ejemplo, HDPE) y polipropileno, por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE) o, por ejemplo, HDPE, LDPE y polipropileno (como comúnmente se encuentra en corrientes recicladas de residuos municipales). El proceso descrito permite el reciclaje efectivo y económico de corrientes de residuos poliméricos sin la necesidad de separar necesariamente las corrientes de residuos poliméricos en los diferentes tipos de polímeros antes del procesamiento adicional.

El polímero puede derivarse de un polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor.

Un ejemplo de un aparato para la limpieza en seco de residuos poliméricos, es proporcionado por Maschinen und Anlagenbau Schulz GmbH (véase: <http://pdf.directindustry.com/pdf/m-a-s-maschinen-und-anlagenbau-schulz/drying-and-cleaning-plant/64259-147163.html>, cuyo contenido completo se incorpora aquí por referencia).

El material de relleno funcional está presente en una cantidad igual a o superior al 3% en peso del polímero, por ejemplo, igual a o superior al 5% en peso, por ejemplo, igual a o aproximadamente superior al 8% en peso del polímero. En una forma de realización, el material de relleno funcional está presente en una cantidad igual a o aproximadamente superior al 10% en peso del polímero, por ejemplo, igual a o aproximadamente superior al 20% en peso, por ejemplo, igual a o aproximadamente superior al 30% en peso, por ejemplo, igual a o aproximadamente superior al 40% en peso, por ejemplo, igual a o aproximadamente superior al 50% en peso o, por ejemplo, igual a o aproximadamente superior al 60% en peso. En otra forma de realización, el material de relleno funcional está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 70% en peso del

5 polímero residual, por ejemplo, desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 70% en peso del polímero, por ejemplo, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 60%, por ejemplo, desde el 5% hasta el 50%, por ejemplo, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 40%, por ejemplo, desde aproximadamente el 5% hasta el 35% en peso, desde el 5% hasta el 30% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 30% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 25% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 20% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 15% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 70% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 30% hasta aproximadamente el 70% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 40% hasta aproximadamente el 70% en peso o, por ejemplo, desde aproximadamente el 50% hasta aproximadamente el 20% en peso del polímero. El material de relleno funcional puede estar presente en cantidades menores que o aproximadamente iguales al 80% en peso del polímero, por ejemplo, menores que o aproximadamente iguales al 70%, por ejemplo, menores que o aproximadamente iguales al 60%, por ejemplo menores que o aproximadamente iguales al 50% o, por ejemplo, menores aproximadamente al 40% en peso del polímero residual. El material de relleno funcional se describe en detalle a continuación. Como se describe más adelante, en formas de realización, el recubrimiento del material de relleno funcional puede comprender adicionalmente un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste de ácidos grasos y sales de ácidos grasos, por ejemplo, ácido esteárico y / o estearato de calcio.

20 En una forma de realización, el proceso comprende además combinar el polímero y el material de relleno funcional con un aditivo que contiene peróxido. El aditivo que contiene peróxido se describe en forma detallada a continuación.

25 La combinación puede comprender la mezcla en una extrusora o en una mezcla madre. Esta etapa puede estar integrada con las etapas de limpieza y/o de limpieza en seco. Alternativamente, el material residual polimérico limpio puede ser transportado a un lugar separado y luego combinado con el material de relleno funcional y el aditivo opcional que contiene peróxido, y procesado adicionalmente. Los detalles adicionales de los procesos se describen en detalle a continuación en la sección titulada 'composiciones poliméricas'.

30 El material de relleno funcional

35 El material de relleno funcional comprende un material inorgánico formado por partículas y un recubrimiento que comprende un primer compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes. El propósito del recubrimiento es mejorar la compatibilidad del material de relleno inorgánico formado por partículas y la matriz polimérica con la que se va a combinar, y/o mejorar la compatibilidad de dos o más polímeros diferentes en la composición polimérica reciclada por entrecruzamiento o injerto de los diferentes polímeros. En las composiciones poliméricas recicladas que comprenden al polímero reciclado y virgen, el recubrimiento de relleno funcional puede servir para entrecruzar o injertar los diferentes polímeros.

40 En formas de realización de la presente invención, el recubrimiento comprende adicionalmente un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste de uno o más ácidos grasos y una o más sales de ácidos grasos, por ejemplo, ácido esteárico o estearato de calcio.

El material inorgánico formado por partículas

45 El material inorgánico formado por partículas puede ser, por ejemplo, un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla candita hidratada tal como caolín, haloisita o arcilla de bola, una arcilla candita anhidra (calcinada) tal como metacaolín o caolín completamente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o hidróxido de magnesio, o aluminio trihidratado, o combinaciones de los mismos.

50 Un material inorgánico formado por partículas preferido para uso en el método de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención es carbonato de calcio. En lo sucesivo, la invención puede tender a ser discutida en términos de carbonato de calcio, y en relación con los aspectos donde el carbonato de calcio es procesado y/o tratado. La invención no debe interpretarse como limitada a tales realizaciones.

55 El carbonato de calcio formado por partículas utilizado en la presente invención puede obtenerse de una fuente natural por medio de molienda. El carbonato de calcio molido (GCC) se obtiene típicamente por trituración y luego molienda de una fuente de minerales tales como tiza, mármol o piedra caliza, que puede ser seguida por una etapa de clasificación de tamaño de partícula, con el fin de obtener un producto que tenga el grado deseado de finura. Otras técnicas, tales como blanqueado, flotación y separación magnética también pueden ser utilizados para obtener un producto que tenga el grado deseado de finura y/o de color. El material sólido formado por partículas se puede moler de forma autógena, es decir, por desgaste entre las partículas mismas del material sólido, o, alternativamente, en presencia de un medio de molienda formado por partículas que comprende partículas de un material diferente del carbonato de calcio que va a ser molido. Estos procesos pueden llevarse a cabo con o sin la presencia de un dispersante y de biocidas, que se puede añadir en cualquier etapa del proceso.

5 El carbonato de calcio precipitado (PCC) se puede usar como la fuente de carbonato de calcio formado por partículas en la presente invención, y puede ser producido por cualquiera de los métodos conocidos disponibles en la técnica. TAPPI Monograph Series No. 30, "Paper Coating Pigments", páginas 34 - 35 describe los tres procesos comerciales principales para la preparación del carbonato de calcio precipitado, que es adecuado para uso en la preparación de productos para uso en la industria del papel, pero también se puede usar en la práctica de la presente invención. En todos los tres procesos, se calcina primero un material de alimentación de carbonato de calcio, tal como piedra caliza, para producir cal viva, y la cal viva es luego apagada en agua para producir hidróxido de calcio o lechada de cal. En el primer proceso, la lechada de cal se carbonata directamente con gas dióxido de carbono. Este proceso tiene la ventaja de que no se forma ningún subproducto, y son relativamente fáciles de controlar las propiedades y la pureza del producto carbonato de calcio. En el segundo proceso, se pone en contacto la lechada de cal con carbonato de sodio anhidro comercial para producir, por descomposición doble, un precipitado de carbonato de calcio y una solución de hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio puede ser sustancialmente completamente separado del carbonato de calcio si se utiliza este proceso comercialmente. En el tercer proceso comercial principal, se pone en contacto primero la lechada de cal con cloruro de amonio para producir una solución de cloruro de calcio y gas amoníaco. La solución de cloruro de calcio se pone luego en contacto con carbonato de sodio anhidro comercial para producir por doble descomposición carbonato de calcio precipitado y una solución de cloruro de sodio. Los cristales se pueden producir en una variedad de formas y tamaños diferentes, dependiendo del proceso de reacción específico que se utiliza. Las tres formas principales de cristales de PCC son aragonita, romboédrica y escalenoédrica, todas las cuales son adecuadas para uso en la presente invención, incluyendo mezclas de las mismas.

25 La molienda en húmedo de carbonato de calcio implica la formación de una suspensión acuosa de carbonato de calcio que luego puede ser molida, opcionalmente en presencia de un agente dispersante adecuado. Se puede hacer referencia, por ejemplo, al documento EP-A-614948 (cuyo contenido se incorpora por referencia en su totalidad) para obtener más información con respecto a la molienda en húmedo de carbonato de calcio.

30 En algunas circunstancias, se pueden incluir adiciones de otros minerales, por ejemplo, también podrían estar presentes uno o más entre caolín, caolín calcinado, wollastonita, bauxita, talco, dióxido de titanio o mica.

35 Cuando el material inorgánico formado por partículas de la presente invención se obtiene a partir de fuentes de origen natural, puede ser que algunas impurezas minerales contaminen el material molido. Por ejemplo, el carbonato de calcio de origen natural puede estar presente en asociación con otros minerales. Por lo tanto, en algunas formas de realización, el material inorgánico formado por partículas incluye una cantidad de impurezas. En general, sin embargo, el material inorgánico formado por partículas utilizado en la invención contendrá menos de aproximadamente 5% en peso, preferiblemente menos de aproximadamente 1% en peso, de otras impurezas minerales.

40 A menos que se indique lo contrario, las propiedades de tamaño de partícula a que se hace referencia en el presente documento para los materiales inorgánicos formados por partículas son como las medidas por el método convencional bien conocido empleado en la técnica de dispersión de luz láser, usando un instrumento CILAS 1064 (o por otros métodos que producen esencialmente el mismo resultado). En la técnica de dispersión de luz láser, el tamaño de las partículas en polvos, suspensiones y emulsiones se puede medir usando la difracción de un rayo láser, con base de una aplicación de la teoría de Mie. Esta máquina proporciona mediciones y un gráfico del porcentaje acumulado en volumen de las partículas que tienen un tamaño, denominado en la técnica como el "diámetro esférico equivalente" (d. e. e.), menor que los valores dados de d. e. e. El tamaño medio de las partículas d_{50} es el valor determinado en esta forma del d. e. e. de partícula en el que hay un 50% en volumen de las partículas que tienen un diámetro esférico equivalente inferior a dicho valor d_{50} . El término d_{90} es el valor del tamaño de partícula inferior en el que hay un 90% en volumen de las partículas.

50 El d_{50} de las partículas inorgánicas puede ser aproximadamente menor a 100 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 80 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 60 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 40 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 20 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 15 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 10 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 8 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 6 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 5 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 4 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 3 μm , por ejemplo aproximadamente menor a 2 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 1,5 μm o, por ejemplo, aproximadamente menor a 1 μm . El d_{50} del material inorgánico formado por partículas puede ser aproximadamente mayor a 0,5 μm , por ejemplo, aproximadamente mayor a 0,75 μm , aproximadamente mayor a 1 μm , por ejemplo, aproximadamente mayor a 1,25 μm o, por ejemplo, aproximadamente mayor a 1,5 μm . El d_{50} del material inorgánico formado por partículas puede estar en el intervalo de 0,5 a 20 μm , por ejemplo, de 0,5 a 10 μm , por ejemplo, aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 5 μm , por ejemplo, aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 3 μm , por ejemplo, aproximadamente de 1 hasta aproximadamente 2 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,5 hasta aproximadamente 2 μm o, por ejemplo, de 0,5 hasta 1,5 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,5 hasta aproximadamente 1,4 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,5 hasta aproximadamente 1,3 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,5 hasta aproximadamente 1,2 μm , por

ejemplo, aproximadamente de 0,5 hasta aproximadamente 1,1 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,5 hasta aproximadamente 1,0 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,6 hasta aproximadamente 1,0 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,7 hasta aproximadamente 1,0 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,6 hasta aproximadamente 0,9 μm , por ejemplo, aproximadamente de 0,7 hasta aproximadamente 0,9 μm .

5 El d_{90} (también denominado como el corte superior) del material inorgánico formado por partículas puede ser menor aproximadamente a 150 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 125 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 100 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 75 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 50 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 25 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 20 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 15 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 10 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 8 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 6 μm o, por ejemplo, aproximadamente menor a 4 μm , por ejemplo, aproximadamente menor a 3 μm o, por ejemplo, aproximadamente menor a 2 μm . Ventajosamente, el d_{90} puede ser aproximadamente menor a 25 μm .

15 La cantidad de partículas más pequeñas que 0,1 μm es típicamente aproximadamente no mayor a 5% en volumen.

El material inorgánico formado por partículas puede tener una pendiente de partícula igual o aproximadamente mayor a 10. La pendiente de partículas (es decir, la pendiente de la distribución de tamaño de partícula de la partículas inorgánicas) se determina mediante la siguiente fórmula:

$$20 \text{ Pendiente} = 100 \times (d_{30} / d_{70}),$$

en donde d_{30} es el valor del d. e. e. de las partículas de las cuales hay un 30% en volumen de las partículas que tienen un d. e. e. menor que el valor d_{30} , y d_{70} es el valor del d. e. e. de partículas de las cuales hay un 70% en volumen de las partículas que tienen un d. e. e. menor que aquel valor d_{70} .

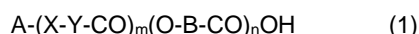
El material inorgánico formado por partículas puede tener una pendiente de partícula igual o inferior aproximadamente a 100. El material inorgánico formado por partículas puede tener una pendiente de partícula igual o aproximadamente menor a 75, o igual o aproximadamente menor a 50, o igual a o aproximadamente menor a 40, o igual a o aproximadamente menor a 30. El material inorgánico formado por partículas puede tener una pendiente de partícula de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 50, o de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 40.

El material inorgánico formado por partículas está recubierto con un modificador de acoplamiento.

El recubrimiento

El recubrimiento comprende un compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes (también denominados en este documento como modificadores de acoplamiento).

En una forma de realización, el modificador de acoplamiento tiene una fórmula (1):



en donde

A es una fracción que contiene un enlace etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes;

X es O y m es 1 a 4 o X es N y m es 1;

50 Y es alquileo C_{1-18} o alqueno C_{2-18} ;

B es alquileo C_{2-6} ; n es 0 a 5;

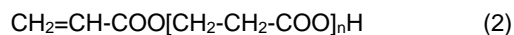
con la condición de que cuando A contenga dos grupos carbonilo adyacentes al grupo etilénico, X es N.

En una forma de realización, A-X- es el residuo de ácido acrílico, opcionalmente en donde $(OB-CO)_n$ es el residuo de δ -valerolactona o ϵ -caprolactona o una mezcla de los mismos, y opcionalmente en donde n es cero.

En otra forma de realización, A-X- es el residuo de maleimida, opcionalmente en donde $(OB-CO)_n$ es el residuo de δ -valerolactona o ϵ -caprolactona o una mezcla de los mismos, y opcionalmente en donde n es cero.

60 Ejemplos específicos de modificadores de acoplamiento son β -carboxi etilacrilato, β -carboxihexilmaleimida, 10-carboxidecilmaleimida y 5-carboxi pentil maleimida. Ejemplos de los modificadores de acoplamiento y de los métodos de preparación se describen en el documento US-A-7732514, cuyo contenido completo se incorpora aquí por referencia.

65 En otra forma de realización, el modificador de acoplamiento es ácido β -acrililoxipropanoico o un ácido acrílico oligomérico de la fórmula (2):



en la que n representa un número de 1 a 6.

En una realización, n es 1, o 2, o 3, o 4, o 5, o 6.

El ácido acrílico oligomérico de fórmula (2) se pueden preparar por calentamiento de ácido acrílico en presencia de 0,001 a 1% en peso de un inhibidor de polimerización, opcionalmente a presión elevada y en presencia de un disolvente inerte, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 °C a 200 °C. Ejemplos de modificadores de acoplamiento y de los métodos de preparación son descritos en el documento US-A-4267365.

En otra forma de realización, el modificador de acoplamiento es ácido β-acriloiloxipropanoico. Esta especie y su método de fabricación se describen en el documento US-A-3888912.

El modificador de acoplamiento está presente en el material de relleno funcional en una cantidad efectiva para lograr el resultado deseado. Esta variará entre los modificadores de acoplamiento y puede depender de la composición precisa del material inorgánico formado por partículas. Por ejemplo, el modificador de acoplamiento puede estar presente en una cantidad igual o menor aproximadamente al 5% en peso con base en el peso total del material de relleno funcional, por ejemplo igual a o menor aproximadamente al 2% en peso o, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 1,5% en peso. En una forma de realización, el modificador de acoplamiento está presente en el material de relleno funcional en una cantidad igual o menor aproximadamente al 1,2% en peso con base en el peso total del material de relleno funcional, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 1,1% en peso, por ejemplo igual a o menor aproximadamente al 1,0% en peso, por ejemplo, igual a o menor aproximadamente al 0,9% en peso, por ejemplo igual a o menor aproximadamente al 0,8% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,7% en peso, por ejemplo, menor o igual aproximadamente al 0,6% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,5% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,4% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,3% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,2% o, por ejemplo menor aproximadamente al 0,1% en peso. Típicamente, el modificador de acoplamiento está presente en el material de relleno funcional en una cantidad mayor aproximadamente al 0,05% en peso. En formas de realización adicionales, el modificador de acoplamiento está presente en el material de relleno funcional en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 2% en peso o, por ejemplo, desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 1,8% en peso, o desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 1,6% en peso, o desde aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 1,4% en peso, o desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 1,3% en peso, o desde 0,6 hasta 1,2% en peso, o desde aproximadamente 0,7 hasta aproximadamente 1,2% en peso, o desde aproximadamente 0,8 hasta aproximadamente 1,2% en peso, o desde aproximadamente 0,8 hasta aproximadamente 1,1% en peso,

En otros aspectos (por ejemplo, el cuarto aspecto) y formas de realización de la presente invención, el recubrimiento comprende adicionalmente un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste de uno o más ácidos grasos y una o más sales de ácidos grasos, y combinaciones de los mismos.

En una forma de realización, los uno o más ácidos grasos se selecciona entre el grupo que consiste de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido α-linolénico, ácido araquidónico, eicosapentaenoico, ácido erúcido, ácido docosahexaenoico y combinaciones de los mismos. En otra forma de realización, los uno o más ácidos grasos son un ácido graso saturado o un ácido graso insaturado. En otra forma de realización, el ácido graso es un ácido graso C₁₂-C₂₄, por ejemplo, un ácido graso C₁₆-C₂₂, que puede estar saturado o insaturado. En una forma de realización, los uno o más ácidos grasos son ácido esteárico, opcionalmente en combinación con otros ácidos grasos.

En otra forma de realización, las una o más sales de un ácido graso son una sal metálica de los ácidos grasos antes mencionados. El metal puede ser un metal alcalino o un metal alcalinotérreo o zinc. En una forma de realización, el segundo compuesto es estearato de calcio.

El segundo compuesto, cuando está presente, está presente en el material de relleno funcional en una cantidad efectiva para lograr el resultado deseado. Este variará entre modificadores de acoplamiento y puede depender de la composición precisa del material inorgánico formado por partículas. Por ejemplo, el segundo compuesto puede estar presente en una cantidad igual o menor aproximadamente al 5% en peso con base en el peso total del material de relleno funcional, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 2% en peso o, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 1% en peso. En una forma de realización, el segundo compuesto está presente en el material de relleno funcional en una cantidad igual a o menor aproximadamente al 0,9% en peso con base en el peso total del material de relleno funcional, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,8% en peso, por ejemplo igual a o menor aproximadamente al 0,7% en peso, por ejemplo, menor o igual aproximadamente al 0,6% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,5% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,4% en

peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,3% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,2% en peso o, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,1% en peso. Típicamente, el segundo compuesto, si está presente, está presente en el material de relleno funcional en una cantidad mayor aproximadamente al 0,05% en peso. La relación en peso del modificador de acoplamiento con respecto al segundo compuesto puede ser de aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 1:5, por ejemplo, desde aproximadamente 4:1 hasta aproximadamente 1:4, por ejemplo, de aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:3, por ejemplo, de aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:2 o, por ejemplo, aproximadamente de 1:1. La cantidad de recubrimiento, que comprende el primer compuesto (es decir, el modificador de acoplamiento) y el segundo compuesto (es decir, los uno o más ácidos grasos o sales de los mismos), puede ser una cantidad que se calcula para proporcionar una cobertura monocapa sobre la superficie del material inorgánico formado por partículas. En formas de realización, la relación en peso del primer compuesto con respecto al segundo compuesto es de aproximadamente 4:1 hasta aproximadamente 1:3, por ejemplo de aproximadamente 4:1 hasta aproximadamente 1:2, por ejemplo de aproximadamente 4:1 hasta aproximadamente 1:1, por ejemplo de aproximadamente 4:1 hasta aproximadamente 2:1, por ejemplo, de aproximadamente 3,5:1 hasta aproximadamente 1:1, por ejemplo de aproximadamente 3,5:1 hasta 2:1 o, por ejemplo, de aproximadamente 3,5:1 hasta aproximadamente 2,5:1.

La adición del segundo compuesto significa que la cantidad del primer compuesto, que es relativamente costosa en comparación con el segundo compuesto, se puede reducir, permitiendo por lo tanto la producción de composiciones poliméricas a un coste reducido sin afectar negativamente el efecto de mejoramiento de la compatibilidad del modificador de acoplamiento y/o las propiedades mecánicas de la composición polimérica usada como relleno. La sustitución parcial del primer compuesto con el segundo compuesto, por ejemplo, ácido esteárico, puede conducir ventajosamente a una mejora en una o más propiedades mecánicas del polímero usado como relleno o, en otras formas de realización, permite que el formulador modifique una o más propiedades mecánicas del polímero usado como relleno dependiendo, por ejemplo, de la cantidad del segundo compuesto incluido en el relleno para reemplazar parcialmente al primer compuesto. Las una o más propiedades mecánicas se pueden seleccionar entre las siguientes propiedades de tracción: Elongación hasta Deformación (%), Elongación hasta Rotura (%), Límite Elástico (MPa) y Resistencia a la Rotura (MPa). Las una o más propiedades mecánicas se pueden seleccionar de las siguientes propiedades de impacto Charpy sin muesca: Fuerza Máxima (N), Deformación Máxima (mm) y Energía Máxima (J). Estas propiedades se pueden medir de acuerdo con los métodos descritos a continuación.

El recubrimiento puede comprender adicionalmente un aditivo que contiene peróxido. En una forma de realización, el aditivo que contiene peróxido comprende peróxido de di-cumilo o 1,1-di(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano. El aditivo que contiene peróxido no necesariamente puede ser incluido con el recubrimiento y en vez de eso puede ser añadido durante la mezcla del material de relleno funcional y el polímero, tal como se describe más adelante. En algunos sistemas poliméricos, por ejemplo, HDPE, la inclusión de un aditivo que contiene peróxido puede promover el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. En otros sistemas poliméricos, por ejemplo, polipropileno, la inclusión de un aditivo que contiene peróxido puede promover la escisión de la cadena del polímero. El aditivo que contiene peróxido puede estar presente en el material de relleno funcional en una cantidad efectiva para lograr el resultado deseado. Esto variará entre los modificadores de acoplamiento y puede depender de la composición precisa del material inorgánico formado por partículas y el polímero. Por ejemplo, el aditivo que contiene peróxido puede estar presente en una cantidad igual o aproximadamente menor al 1% en peso, con base en el peso del polímero en la composición polimérica a la cual se va a añadir el aditivo que contiene peróxido, por ejemplo, igual a o menor aproximadamente al 0,5% en peso, por ejemplo, 0,1% en peso, por ejemplo igual o menor aproximadamente al 0,09% en peso, o por ejemplo igual a o menor aproximadamente al 0,08% en peso o, por ejemplo, igual a o menor aproximadamente al 0,06% en peso. Típicamente, el aditivo que contiene peróxido, si está presente, está presente en una cantidad mayor aproximadamente al 0,01% en peso con base en el peso del polímero.

El material de relleno funcional se puede preparar mediante la combinación del material inorgánico formado por partículas, el(los) compuesto(s) de recubrimiento y un aditivo opcional que contiene peróxido y efectuar la mezcla utilizando métodos convencionales, por ejemplo, usando un mezclador de alta intensidad Steele y Cowlshaw, preferiblemente a una temperatura igual o menor a 80 °C. El(Los) compuesto(s) de recubrimiento se puede(n) aplicar después de la molienda del material inorgánico formado por partículas, pero antes de añadir el material inorgánico formado por partículas a la composición polimérica opcionalmente reciclada. Por ejemplo, el(los) compuesto(s) de recubrimiento puede(n) ser añadido(s) al material inorgánico formado por partículas en una etapa en la que el material inorgánico formado por partículas se desagrega mecánicamente. Los compuestos de recubrimiento se pueden aplicar durante la desagregación llevada a cabo en una máquina de molienda, tal como un molino a escala de laboratorio, que puede llevarse a cabo durante un período de tiempo adecuado, por ejemplo de aproximadamente 300 segundos.

En una forma de realización, el polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor puede incluir polímero de múltiples fuentes (es decir, corrientes de suministro) y de 90% a 100% de polietileno y polipropileno.

En una forma de realización el polímero residual puede comprender una mezcla de al menos tres tipos de polímeros diferentes, seleccionados a partir de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y los grados de densidad media del mismo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y poliestireno.

5 Componentes de relleno adicionales opcionales

El material de relleno funcional puede contener uno o más componentes de relleno secundarios, si se desea. Tales componentes adicionales, cuando están presentes, se seleccionan adecuadamente a partir de componentes de relleno conocidos para composiciones poliméricas. Por ejemplo, el material inorgánico formado por partículas utilizado en el relleno funcional puede ser usado junto con uno más de otros componentes de relleno secundarios conocidos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, negro de carbón y talco. Se usan convenientemente materiales de relleno secundarios adicionales en aplicaciones específicas, tales como por ejemplo en la preparación de bolsas de basura. Cuando se utiliza un componente de relleno secundario, el material inorgánico formado por partículas está presente preferiblemente en el material de relleno funcional en una cantidad de al menos el 80% del peso seco total del material inorgánico formado por partículas y el componente de relleno secundario mezclados.

El material de relleno funcional puede comprender adicionalmente un antioxidante. Los antioxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, moléculas orgánicas que constan de derivados de fenol y amina con impedimento estérico, moléculas orgánicas que consisten de fosfatos y fenoles impedidos estéricamente de peso molecular más bajo, y tioésteres. Los ejemplos de antioxidantes incluyen Irganox 1010 e Irganox 215, y mezclas de Irganox 1010 e Irganox 215.

Composiciones poliméricas

Como se estableció anteriormente, la presente invención está dirigida a una composición polimérica que comprende un polímero y un material de relleno funcional. El material de relleno funcional comprende un material inorgánico formado por partículas y un recubrimiento que comprende un compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes, como se describió anteriormente. El material de relleno funcional puede ser incluido, por ejemplo, como un modificador de compatibilidad. En otras formas de realización, el material de relleno funcional comprende adicionalmente un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste de uno o más ácidos grasos y una o más sales de un ácido graso, por ejemplo, ácido esteárico y/o estearato de calcio.

Como se describió anteriormente, el material de relleno funcional puede estar presente en una cantidad igual o mayor aproximadamente al 10% en peso del polímero, por ejemplo, igual o mayor aproximadamente al 20% en peso, por ejemplo, igual o mayor aproximadamente al 30% en peso, por ejemplo, igual o mayor aproximadamente al 40% en peso, por ejemplo, igual o mayor aproximadamente al 50% en peso o, por ejemplo, igual o mayor aproximadamente al 60% en peso. En otra forma de realización, el material de relleno funcional está presente en una cantidad que varía aproximadamente del 10% hasta aproximadamente el 70% en peso del polímero, por ejemplo, desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 70% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 30% hasta aproximadamente el 70% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente el 40% hasta aproximadamente el 70% en peso o, por ejemplo, desde aproximadamente el 50% hasta aproximadamente el 20% en peso del polímero. El material de relleno funcional puede estar presente en cantidad menor o igual aproximadamente al 80% en peso del polímero, por ejemplo, menor o igual aproximadamente al 70%, por ejemplo, menor o igual aproximadamente al 60%, por ejemplo menor o igual aproximadamente al 50% o, por ejemplo, menor aproximadamente al 40% en peso del polímero.

El modificador de acoplamiento del material de relleno funcional, preferiblemente el compuesto de fórmula (1) anterior, puede estar presente en las composiciones poliméricas o en las composiciones poliméricas recicladas de la presente invención en una cantidad aproximadamente del 0,01% en peso hasta aproximadamente del 4% en peso, con base en el peso total del polímero y el material de relleno funcional, por ejemplo, aproximadamente del 0,02% en peso hasta aproximadamente del 3,5% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,05% en peso hasta aproximadamente del 1,4% en peso, por ejemplo, aproximadamente del 0,1% en peso hasta aproximadamente del 0,7% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,15% en peso hasta aproximadamente del 0,7% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,3% en peso hasta aproximadamente del 0,7% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,5% en peso hasta aproximadamente del 0,7% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,02 en peso hasta aproximadamente del 0,5%, por ejemplo, aproximadamente del 0,05% en peso hasta aproximadamente del 0,5% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,1% en peso hasta aproximadamente del 0,5% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,15% en peso hasta aproximadamente del 0,5% en peso, por ejemplo aproximadamente del 0,2% en peso hasta aproximadamente del 0,5% en peso o, por ejemplo aproximadamente del 0,3% en peso hasta aproximadamente del 0,5% en peso.

Los polímeros usados de acuerdo con la invención son ventajosamente polímeros termoplásticos. Los polímeros termoplásticos son aquellos que se ablandan bajo la acción del calor y se endurecen de nuevo hasta sus características originales con el enfriamiento, es decir, el ciclo de calentamiento-enfriamiento es completamente

- reversible. Por definición convencional, los termoplásticos son polímeros orgánicos de cadena lineal, recta o ramificada con un enlace molecular. Los ejemplos de polímeros que se pueden usar de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y los grados de densidad media de los mismos, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET), cloruro de vinilo / polivinilo (PVC), poliestireno.
- Los polímeros usados de acuerdo con la invención pueden ser polímeros residuales, incluyendo todos los diferentes tipos de polímeros mencionados anteriormente. Los residuos poliméricos incluirán una mezcla de polietileno y polipropileno. Los tipos de polímeros residuales incluyen polímeros residuales después de haber sido desechados por el consumidor, polímeros residuales de origen industrial y polímeros residuales de origen agrícola. Ventajosamente, el polímero residual utilizado de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero residual después de haber sido desechado por el consumidor.
- Los residuos después de haber sido desechados por el consumidor (o posteriores al uso) incluyen, pero no se limitan a material generado por los usuarios finales de los productos que han cumplido con su uso previsto o que ya no pueden ser utilizados más como material devuelto desde la cadena de distribución; los residuos de origen industrial incluyen, pero no se limitan a material generado por los usos industriales o de fabricación; los residuos de origen agrícola incluyen, pero no se limitan a los materiales utilizados en plantas en crecimiento (por ejemplo, árboles, flores, hierbas, arbustos, pastos, vides, helechos, musgos, y algas verdes), y que pueden contener materia orgánica; y los residuos poliméricos mixtos (o plásticos mezclados) incluyen, pero no se limitan a material que consiste de diferentes tipos de plástico o polímero.
- Los productos de consumo elaborados a base de tereftalato de polietileno (PET) incluyen botellas para refrescos y agua y empaques a prueba de agua. Se puede utilizar PET reciclado en textiles o para fabricación de botellas.
- Los productos de consumo fabricados con HDPE incluyen botellas de leche y detergentes, juguetes y bolsas plásticas. Los usos para HDPE reciclado incluyen tubos de plástico, enseres de plástico, macetas para flores y cubos de basura.
- Los productos de consumo elaborados a base de LDPE y LLDPE incluyen bolsas plásticas (bolsas de comestibles), envoltorios y películas. Los usos para LDPE y LLDPE reciclado son bolsas plásticas de basura, bolsas de comestibles, tubos de plástico, películas para uso agrícola y enseres de plástico.
- Los productos de consumo elaborados a partir de polipropileno incluyen contenedores refrigerados, bolsas, tapas de botellas, alfombras y algunos envoltorios para alimentos.
- Los productos de consumo elaborados a partir de poliestireno incluyen utensilios no reutilizables, empaque de carne y embalaje de protección.
- El material de relleno funcional descrito anteriormente puede ser incorporado en una composición polimérica, a partir del cual pueden elaborarse los artículos poliméricos. En una forma de realización, el polímero se deriva a partir de residuos poliméricos que han sido reciclados de acuerdo con uno o más de los procesos de la presente invención. Si no se incluye un aditivo que contiene peróxido con el material de relleno funcional, puede ser añadido durante el proceso de mezcla. En algunas formas de realización, se puede proporcionar el aditivo que contiene peróxido en forma de una mezcla madre. En formas de realización adicionales, no está presente un aditivo que contiene peróxido.
- La preparación del polímero y las composiciones poliméricas recicladas de la presente invención pueden lograrse por medio de cualquier método de mezcla adecuado conocido en la técnica, como será fácilmente evidente para una persona normalmente capacitada en la técnica.
- Tales métodos incluyen mezcla y extrusión. La mezcla puede llevarse a cabo utilizando un mezclador de doble tornillo, por ejemplo, un mezclador de doble tornillo de 25 mm Baker Perkins. El polímero, el material de relleno funcional y el aditivo opcional que contiene peróxido se pueden mezclar previamente y se alimentan a partir de una sola tolva. La masa fundida resultante puede ser enfriada, por ejemplo, en un baño de agua, y luego se granula. Las piezas de ensayo, por ejemplo, barras Charpy o pesas de tracción, pueden ser moldeadas por inyección o fundidas o sopladas para formar una película.
- Las composiciones mezcladas pueden incluir además componentes adicionales, tales como auxiliares de deslizamiento (por ejemplo Erucamida), auxiliares de proceso (por ejemplo Polybatch® AMF-705), agentes de desmoldado y antioxidantes. Los agentes de desmoldado adecuados serán fácilmente evidentes para una persona normalmente capacitada en la técnica, e incluyen ácidos grasos, y sales de cinc, calcio, magnesio y litio de ácidos grasos y ésteres orgánicos de fosfato. Los ejemplos específicos son ácido esteárico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de litio, oleato de calcio y palmitato de cinc. Típicamente, los auxiliares de deslizamiento y de proceso, y los agentes de desmoldado se añaden en una cantidad de menos de

- aproximadamente 5% en peso, con base en el peso de la mezcla madre. Artículos de polímero, incluyendo aquellos descritos anteriormente, pueden luego ser extrudidos, moldeados por compresión o moldeados por inyección utilizando técnicas convencionales conocidas en la técnica, como será fácilmente evidente para una persona normalmente capacitada en la técnica. Por lo tanto, la presente invención también está dirigida a artículos formados a partir de composiciones poliméricas o composiciones poliméricas recicladas de la presente invención.
- En una forma de realización ventajosa, la composición polimérica es un polímero reciclado que puede ser obtenido por uno u otro de los procesos descritos anteriormente. Ventajosamente, la composición polimérica es un polímero reciclado que puede ser obtenido por uno u otro de los procesos, que comprende una etapa de limpieza en seco libre de disolvente. En una forma de realización, el polímero reciclado está sustancialmente desprovisto de impurezas volátiles o sólidas, debidas, al menos en parte, a las nuevas etapas de limpieza de los procesos descritos anteriormente. A través de la remoción de las impurezas volátiles o sólidas, se reducen o eliminan los olores desagradables asociados con tales impurezas.
- Además, de acuerdo con el primero y segundo aspectos y formas de realización de los mismos, la compatibilidad de al menos dos polímeros diferentes puede ser mejorada según lo exhibido por beneficio en una o más propiedades mecánicas, incluso con niveles de carga del material de relleno del 50% en peso o mayor. Además, sin querer vincularse a ninguna teoría particular, se cree que la limpieza del material residual polimérico, particularmente la limpieza en seco libre de disolvente de los residuos poliméricos, posiblemente resultante del proceso de limpieza en seco relativamente suave para remover impurezas, contribuye a la consecución de materiales residuales poliméricos reciclados que tienen propiedades mecánicas y de compatibilidad mejoradas. Por lo tanto, la presente invención permite el procesamiento de corrientes residuales poliméricas mixtas sin la necesidad de separar los residuos poliméricos mixtos, por ejemplo, a través de técnicas de separación convencionales por flotación, en diferentes tipos de polímeros.
- Las propiedades de impacto Charpy con muesca pueden medirse utilizando un probador de impacto instrumentado de caída de peso Rosand tipo 5, usando un método similar al de la norma ISO 179, espécimen tipo 1, impacto de canto, muesca en v de 2 mm y velocidad de impacto de 2,9 m/s, y una temperatura de prueba igual a 23 °C.
- Las propiedades de impacto Charpy sin muesca pueden medirse utilizando una máquina de prueba de impacto IFW tipo 5 de Rosand a -20 °C. Se monta una plantilla de impacto Charpy (ISO 179) en el instrumento Rosand, y se lleva a cabo la interpretación de la curva de fuerza/desplazamiento como se detalla en la norma ISO 6603.
- La resistencia a la tracción puede ser medida de acuerdo con la norma ISO 527 utilizando un tensiómetro Hounsfield HK10S.
- El módulo de flexión se puede medir de acuerdo con la norma ISO 178 usando una máquina de ensayo universal Tinius Olsen con una velocidad de la cruceta de 2 mm/min, y una extensión de 64 mm.
- Los artículos que se pueden formar a partir de las composiciones poliméricas y composiciones poliméricas recicladas son muchos y variados. En una forma de realización, la composición polimérica reciclada es adecuada para usos industriales, tales como usos en películas y usos en tuberías.
- Por lo tanto, de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, se proporcionan artículos de fabricación formados a partir de la composición polimérica del primer aspecto de la presente invención y realizaciones del mismo.
- La composición polimérica a partir de la cual se forma el artículo puede comprender además un aditivo que contiene peróxido (como se describe aquí), por ejemplo, peróxido de di-cumilo o 1,1-Di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano. El aditivo que contiene peróxido está presente en el recubrimiento del material de relleno funcional.
- Los artículos de fabricación incluyen componentes inyectados moldeados o extrudidos tales como, por ejemplo, tuberías y cañerías comerciales y residenciales, incluyendo tuberías de agua y alcantarillado subterráneas, tuberías de aguas subterráneas superficiales, tuberías para protección de cables, tuberías para instalación de cañerías, y canales para edificios, por ejemplo, edificios comerciales o residenciales.
- En este sentido, se ha encontrado sorprendentemente que en ciertas realizaciones, el uso del material de relleno funcional en una composición polimérica mejora la propiedad de impacto Charpy con muesca de un componente moldeado formado a partir de la composición polimérica. En formas de realización ventajosas, el material de relleno funcional está presente en la composición polimérica en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, por ejemplo, de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% en peso de la composición de polímero. El polímero comprende de 90 a 100% en peso de una mezcla de polietileno (por ejemplo, HDPE) y polipropileno, por ejemplo, HDPE y LDPE o, por ejemplo, HDPE, LDPE y PP.

Además, se ha encontrado inesperadamente que las composiciones de material de relleno funcionales de acuerdo con realizaciones de la presente invención, por ejemplo, aquellas que comprenden un material inorgánico en forma de partículas que tiene un d_{50} mayor o igual a aproximadamente 1,3 μm , incorporado en las composiciones poliméricas que se forman en componentes moldeados, puede prevenir, reducir o mejorar la contracción posterior al moldeo que se produce en forma natural del componente moldeado, por ejemplo, en tuberías o cañerías. Esto puede causar dificultades cuando se utilizan componentes de tubería con relleno junto con componentes de tuberías sin relleno, tales como collares de conexión. Por lo tanto, en ciertas realizaciones del séptimo aspecto de la presente invención en la que el material inorgánico en forma de partículas tiene un d_{50} de menos de aproximadamente 1,3 μm , por ejemplo, igual a o menor que aproximadamente 1,0 μm , el relleno funcional puede ser usado en una composición polimérica formada en un componente moldeado en una cantidad para controlar la contracción posterior al moldeo que se produce en forma natural del componente moldeado, por ejemplo, para obviar el retraso de la contracción posterior al moldeo que se produce en forma natural. Por el contrario, el relleno funcional de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención que comprende un material inorgánico en forma de partículas que tiene un d_{50} mayor que o igual a aproximadamente 1,3 μm , por ejemplo, mayor que o igual a aproximadamente 1,2 μm , o aproximadamente de 1,1 μm , o aproximadamente de 1,0 μm , se pueden usar en una composición polimérica conformada en un componente moldeado para mejorar, reducir o prevenir la contracción posterior al moldeo que se produce en forma natural del componente moldeado.

En ciertas realizaciones, el componente moldeado es moldeado por inyección.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se recubrió un carbonato de calcio molido en seco (denominado RLO 8154) con un d_{50} de 2,2 μm y que tiene la distribución de tamaño de partícula que se muestra en la Figura 1, con un modificador de acoplamiento de acuerdo con la fórmula (1) anterior y ácido esteárico.

Se recubrió un carbonato de calcio molido en húmedo (denominado RLO 8155) con un d_{50} de 1,6 μm y que tiene la distribución de tamaño de partícula que se muestra en la Figura 1 con un modificador de acoplamiento de acuerdo con la fórmula (1) anterior y ácido esteárico.

Se calculó la cantidad de tratamiento superficial aplicada para producir una cobertura de monocapa sobre la superficie.

Se recubrió RLO 8154 con 0,47% en peso de ácido esteárico o 0,4% en peso de modificador de acoplamiento; se recubrió RLO 8155 con 0,9% en peso de ácido esteárico o 0,6% en peso de modificador de acoplamiento.

Se prepararon también recubrimientos intermedios de (relación en peso) 25:75, 50:50 y 75:25 de ácido esteárico: modificador de acoplamiento.

Los minerales se secaron durante la noche en un horno a 80 °C y, a continuación, se recubrieron usando un mezclador de alta intensidad Steele y Cowlishaw calentado a 80 °C. Se añadió ácido esteárico al mineral y el mezclador operó a 3000 rpm durante cinco minutos. Se añadió luego el modificador de acoplamiento al mezclador y operó durante otros 5 minutos.

Los minerales tratados en la superficie se secaron durante la noche antes de la mezcla para formar un producto de flotación municipal (principalmente compuesto de LDPE y LLDPE y que contiene una pequeña cantidad de PP). Después del proceso de recubrimiento e inmediatamente antes de mezclar un peróxido (peróxido de di-cumilo), a razón de 0,06% en el material de relleno, se mezcló por volteo dentro del material de relleno.

Los compuestos, tratados al 50% en peso con los carbonatos de calcio recubiertos, se prepararon utilizando un mezclador de doble tornillo de 25 mm Baker Perkins (véase la Tabla 1 a continuación):

Tabla 1

Temperatura (°C)							Velocidad (R.P.M.)
Molde	190	185	180	175	170	160	300

Las barras Charpy y las pesas de tracción fueron moldeadas por inyección utilizando un moldeador de inyección Arburg Allrounder (véase la Tabla 2 a continuación):

Tabla 2

Perfil de temperatura (°C)	200, 200, 190, 180, 170
Temperatura del molde (°C)	40

Después de acondicionar las piezas de ensayo moldeadas durante un mínimo de 5 días a 23 °C, se analizaron las muestras con respecto a las propiedades de resistencia a la tracción y de impacto Charpy.

- 5 Las propiedades de tracción se midieron usando un tensiómetro Hounsfield HK10S de acuerdo a la norma ISO 527.
- 5 Las propiedades de impacto se midieron utilizando una máquina de prueba de impacto Rosand IFW tipo 5 a -20 °C. Se montó una plantilla de impacto Charpy (ISO 179) en el instrumento Rosand, y se llevó a cabo la interpretación de la curva de fuerza/desplazamiento como se detalla en la norma ISO 6603.
- 10 Las propiedades mecánicas de los productos municipales de relleno se resumen en las Figuras 2 - 5. En los gráficos representados en cada una de las Figuras 2 - 5, el eje X muestra el tratamiento superficial específico. En consecuencia, 100% significa una cobertura de monocapa y 75:25 significa 75% de la dosis monocapa para un compuesto químico y 25% de la dosis monocapa para el segundo compuesto químico.

15 **Ejemplo 2**

20 Se secaron durante la noche muestras de relleno no recubierto ((i) carbonato de calcio molido en húmedo con un d_{50} de 0,8 μm y que tiene un área superficial de aproximadamente 9 m^2/g), y (ii) un carbonato de calcio molido en húmedo con un d_{50} de 1,3 μm y que tiene un área superficial de aproximadamente 5 m^2/g), a 50 °C. Se llevó a cabo el recubrimiento (con un modificador de acoplamiento de acuerdo con la fórmula (1) anterior), usando un mezclador Steele y Cowlshaw calentado a 40 °C durante 10 minutos. Para cada material se colocaron 1,5 kg de mineral en el mezclador, y se inyectó una cantidad (véase la Tabla 5) de modificador de acoplamiento en el mezclador después de haber encendido el motor. Después del recubrimiento, se colocaron los rellenos en un horno a 30 °C hasta que se necesitaron.

25 Se prepararon los compuestos utilizando una mezcla de 75% de HDPE:25% de PP. Se usaron cargas de relleno de 10, 30 y 50%. Se añadió peróxido de di-cumilo a razón de 0,06% en peso en el polímero, y se añadió antioxidante fenólico estéricamente impedido a razón de 0,1% en peso.

30 Se prepararon los compuestos usando un mezclador de doble tornillo Coperion ZSK 18, se secaron al vacío a 50 °C durante la noche, y luego se moldearon por inyección usando un moldeador de inyección Arburg 320M. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

35

Condiciones de operación del Coperion ZSK 18							
	Temperatura (°C)						
Alimentación	170	180	185	185	190	195	210
Velocidad	350						
Salida	3,5 k/h						
Moldeador de inyección Arburg 320M							
	Temperatura (°C)						
Alimentación	195	205	215	225	225		
Temp. de moldeo	65						

40 Tras el acondicionamiento durante un mínimo de cinco días a 23 °C/55% humedad relativa, se ensayaron las muestras por las propiedades de flexión, las propiedades de impacto Charpy sin muesca a -20 °C, y las propiedades de impacto Charpy con muesca. Los métodos de ensayo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Ensayo	Ensayo estándar	Equipo para el ensayo	Temperatura del ensayo
Módulo de flexión	ISO 178/ASTM D790	Tensiómetro Tinius Olsen HK10	23°C
Ensayo de impacto Charpy sin muesca	ISO 179	Rosand IFWIT tipo 5	-20°C
Ensayo de impacto Charpy con muesca	ISO 179	Rosand IFWIT tipo 5	23°C

45 Los resultados se resumen en la Tabla 5 a continuación y en las Figuras 6 - 8.

Tabla 5

Charpy sin muesca a -20 °C. Número de piezas de ensayo que no fallaron		
Carga (% en peso)	relleno (i) + 0,6% en peso de modificador de acoplamiento	relleno (i) + 1,1% en peso de modificador de acoplamiento
0	0	0
10	0	11
20	8	9
30	0	0

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición polimérica que comprende polímero y al menos 3% en peso de un relleno funcional, en donde el polímero comprende de 90 a 100% en peso de una mezcla de polietileno y polipropileno, y en donde el relleno funcional comprende (i) un material inorgánico formado por partículas y (ii) un recubrimiento que comprende un primer compuesto que incluye un grupo propanoico o un grupo etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes.
- 10 2. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material inorgánico formado por partículas tiene un d_{50} inferior a 10 μm , por ejemplo, de 0,5 μm a 10 μm , o de 0,5 μm a 2 μm .
3. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la composición polimérica comprende más del 90% en peso de una mezcla de polietileno y polipropileno.
- 15 4. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en donde el polímero es una mezcla de 75% de polietileno y 25% de polipropileno.
- 20 5. Una composición polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la composición polimérica es una composición polimérica reciclada y el polímero se deriva de polímero residual, por ejemplo, residuos poliméricos después de haber sido desechado por el consumidor.
6. Una composición polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el material de relleno funcional está presente en una cantidad que varía de 5% a 50% en peso del polímero.
- 25 7. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el material de relleno funcional está presente en una cantidad que varía de 5% a 30% en peso del polímero.
- 30 8. Una composición polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el material inorgánico formado por partículas tiene un d_{50} de 0,5 a 1,5 μm , por ejemplo, un d_{50} de 0,5 a 1,0 μm , opcionalmente en donde el material inorgánico formado por partículas es carbonato de calcio molido, y opcionalmente, en donde el primer compuesto está presente en el material de relleno funcional en una cantidad de 0,6% a 1,2% en peso.
- 35 9. Una composición polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el primer compuesto tiene una fórmula (1):
- $$A-(X-Y-CO)_m(O-B-CO)_nOH \quad (1)$$
- donde
- 40 A es una fracción que contiene un enlace etilénico terminal con uno o dos grupos carbonilo adyacentes;
X es O y m es 1 a 4 o X es N y m es 1;
Y es alquileo C_{1-18} o alqueno C_{2-18} ;
B es alquileo C_{2-6} ;
n es 0 a 5;
- 45 con la condición de que cuando A contenga dos grupos carbonilo adyacentes al grupo etilénico, X es N.
10. Una composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el primer compuesto comprende ácido β -acrililoxipropanoico o un ácido acrílico oligomérico de la fórmula (2):
- 50
$$CH_2=CH-COO[CH_2-CH_2-COO]_nH \quad (2)$$
- en la que n representa un número de 1 a 6.
- 55 11. Una composición polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el revestimiento comprende además un aditivo que contiene peróxido, por ejemplo, peróxido de di-cumilo o 1,1-Di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano.
- 60 12. Una composición polimérica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el material inorgánico en forma de partículas se selecciona de entre un carbonato o sulfato de metal alcalinotérreo, tal como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, dolomita, yeso, una arcilla candita hidratada tal como caolín, halosita o arcilla de bola, una arcilla candita anhidra (calcinada) tal como metacaolín o caolín completamente calcinado, talco, mica, perlita o tierra de diatomeas, o hidróxido de magnesio, o aluminio trihidratado, o combinaciones de los mismos.
- 65 13. Un artículo de fabricación formado a partir de una composición polimérica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 12.

14. Un artículo de fabricación de acuerdo con la reivindicación 13, en donde artículo es un componente moldeado o extrudido por inyección, tal como, por ejemplo, tuberías y cañerías industriales, comerciales y residenciales, incluyendo tuberías de agua y alcantarillado subterráneas, tuberías de aguas subterráneas superficiales, tuberías para protección de cables, tuberías para instalación de cañerías, y canalones para edificios, por ejemplo, edificios comerciales o residenciales.

5

15. Un artículo de fabricación de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en donde el artículo es una tubería o cañería.

10

Figura 1

Distribución de tamaño de partícula de carbonatos de calcio mediante dispersión de luz láser

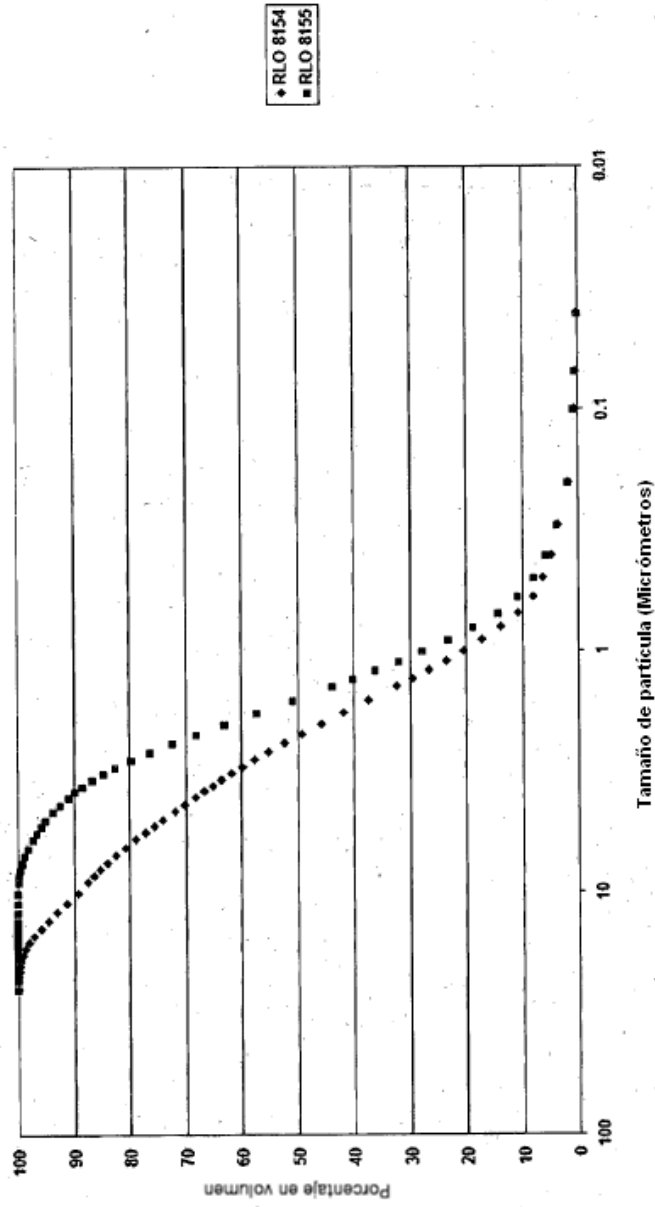


Figura 2

El Efecto de Tratamiento Superficial sobre las Propiedades de Tracción de un Producto de Flotación Municipal que Contiene 50% en peso de RLO 8155

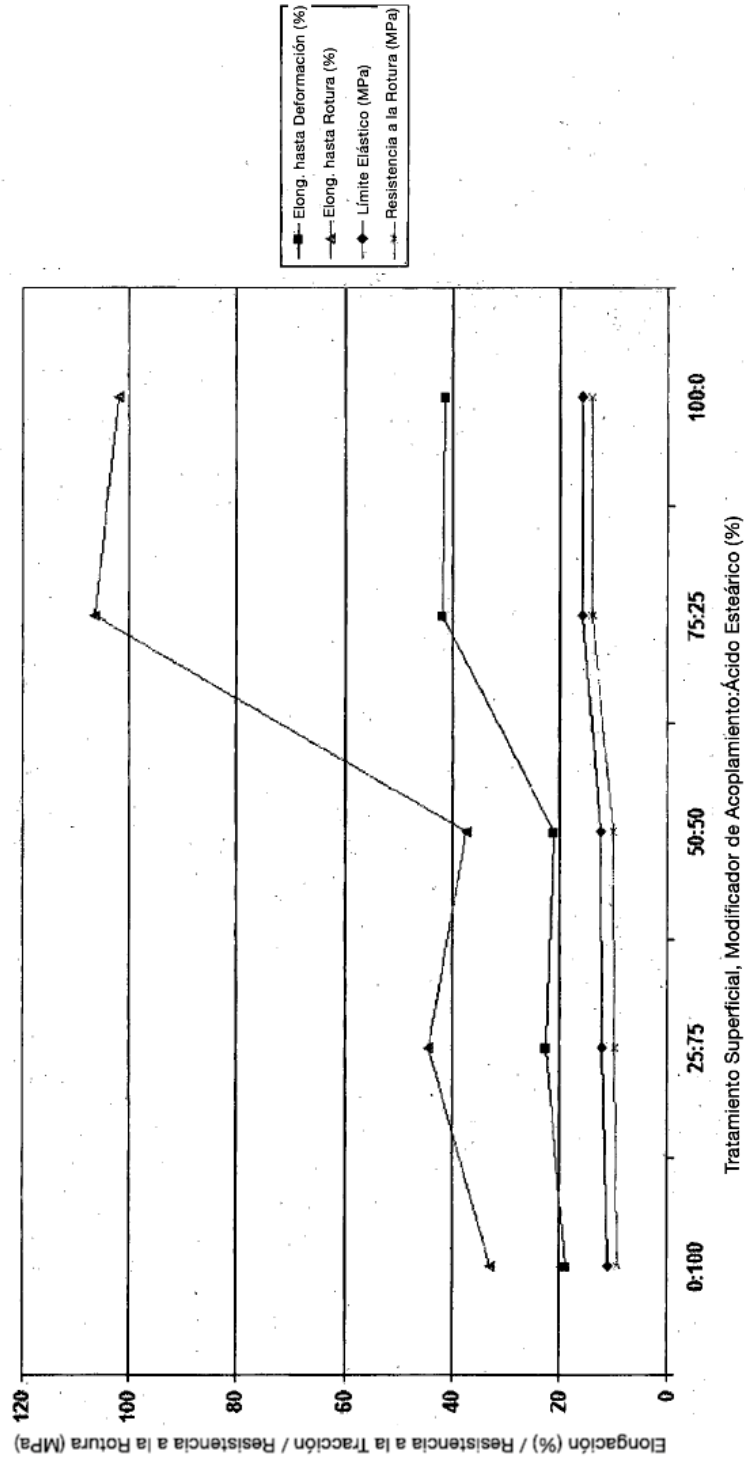


Figura 3

El Efecto del Tratamiento Superficial sobre las Propiedades de Elongación por Tracción de un Producto de Flotación Municipal que Contiene 50% en peso de RLO 8154

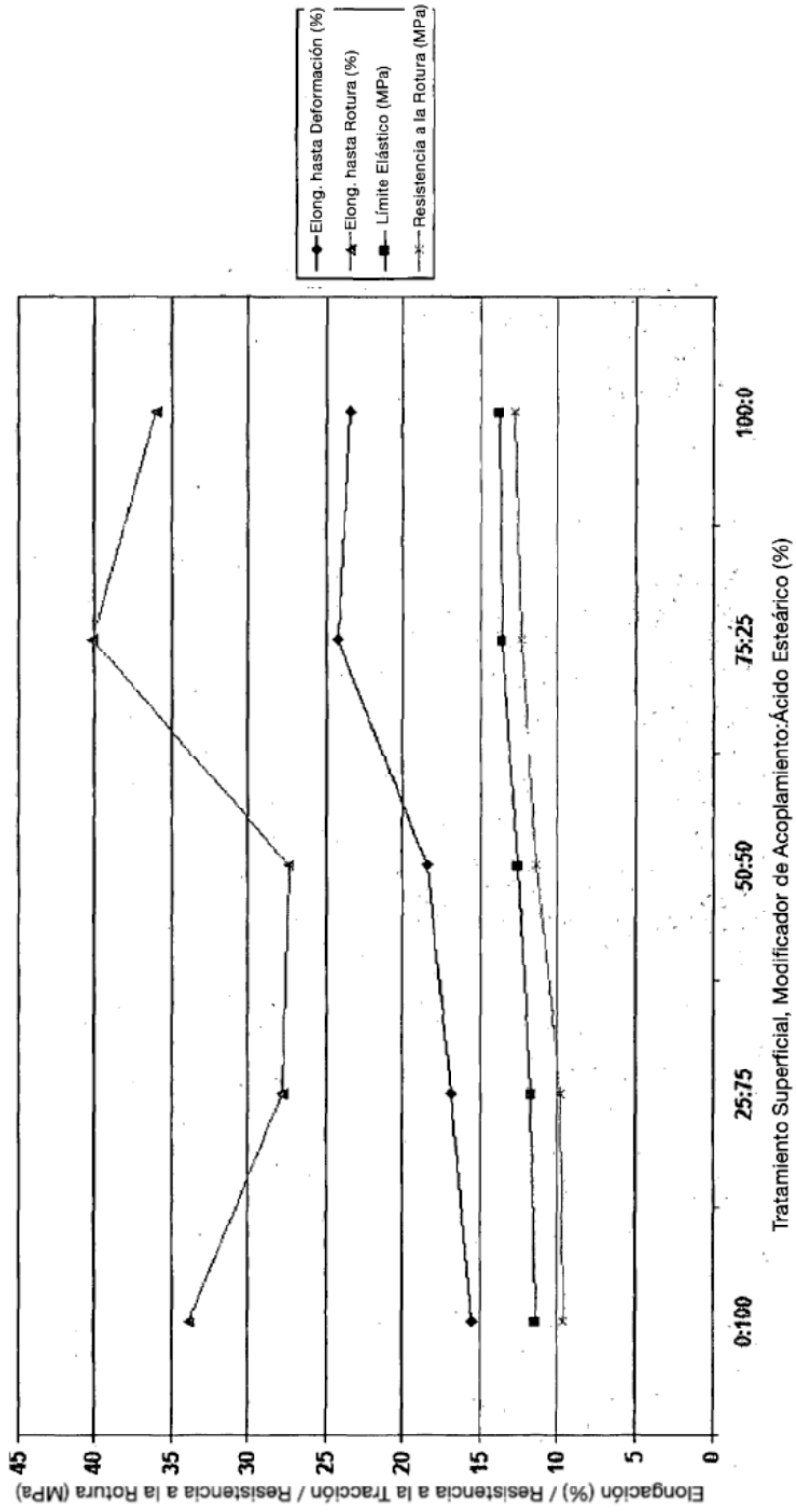


Figura 4

El Efecto del Tratamiento Superficial sobre las Propiedades de Impacto Máximas Charpy sin Muesca a -20 °C del Producto de Flotación Municipal que Contiene 50% en peso de RLO 8155

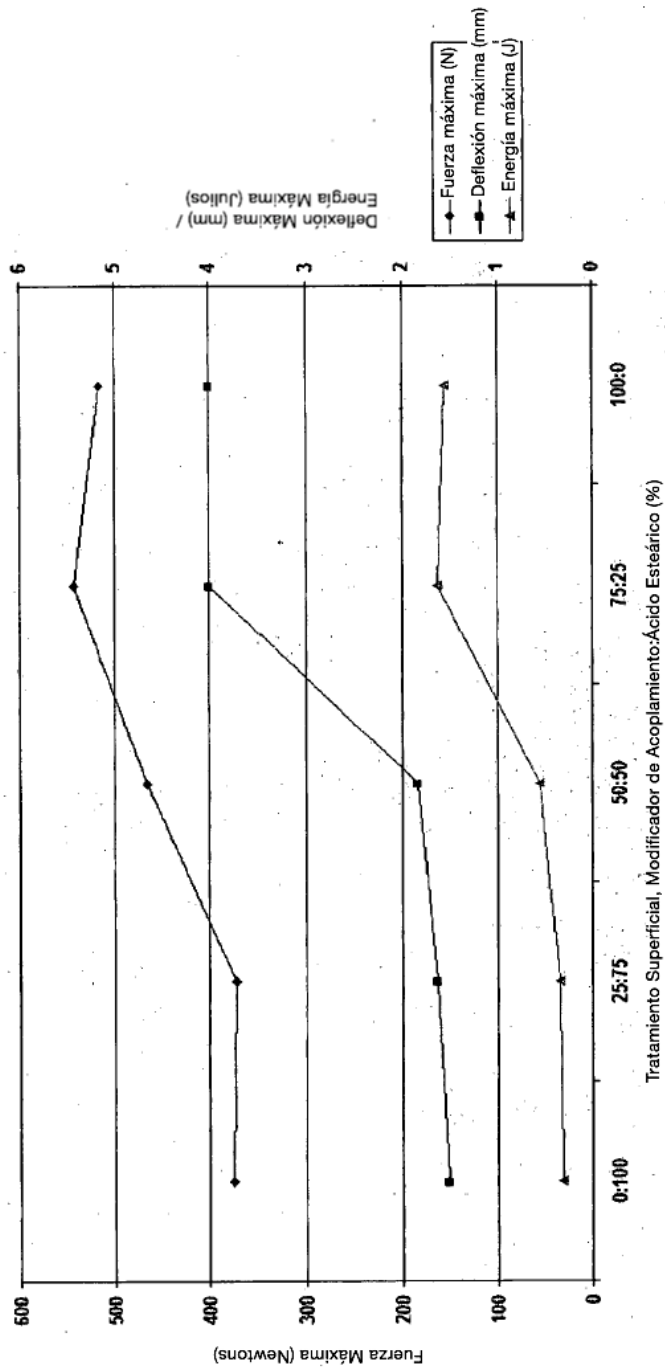


Figura 5
 El Efecto del Tratamiento Superficial sobre las Propiedades de Impacto Charpy sin Muesca a -20°C de
 del Producto de Flotación Municipal que Contiene 50% en peso de RLO 8154

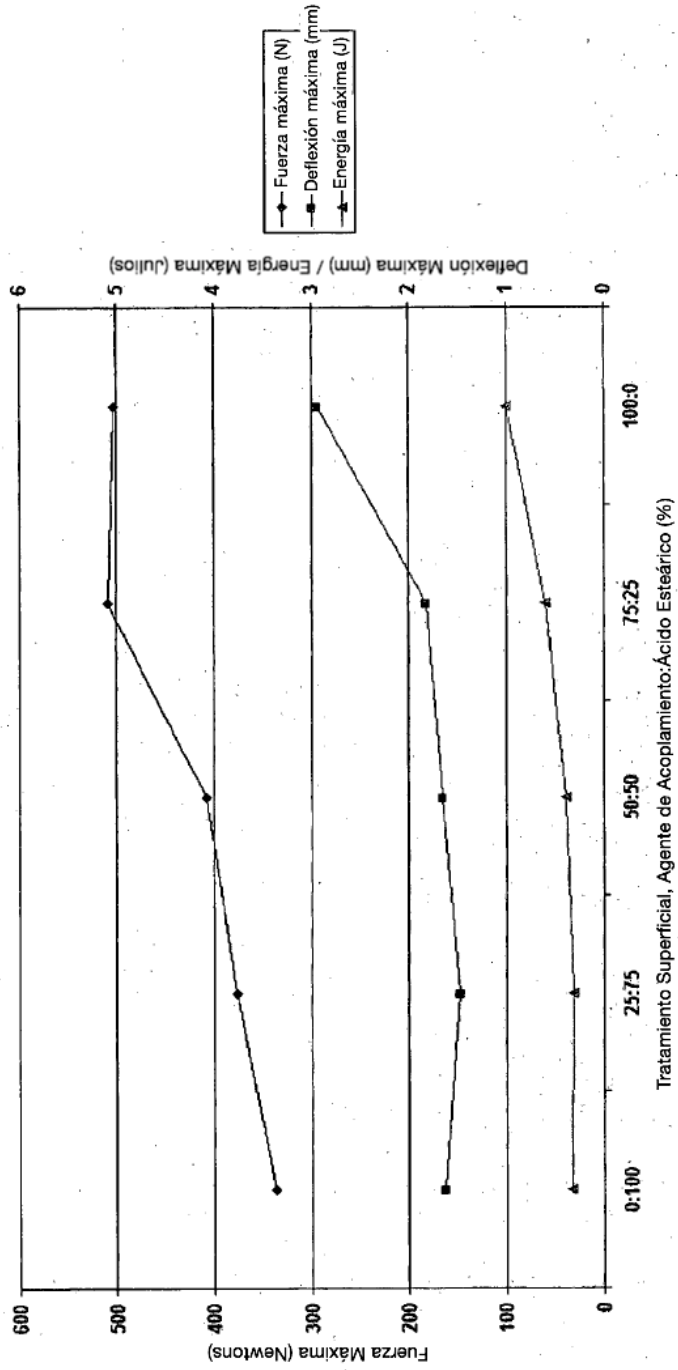


Figura 6
El Efecto del Tamaño de Partícula del Relleno y de la Carga sobre el Límite Elástico de Flexión de las Piezas de Ensayo Moldeadas por Inyección (75% de HDPE:25% de PP)

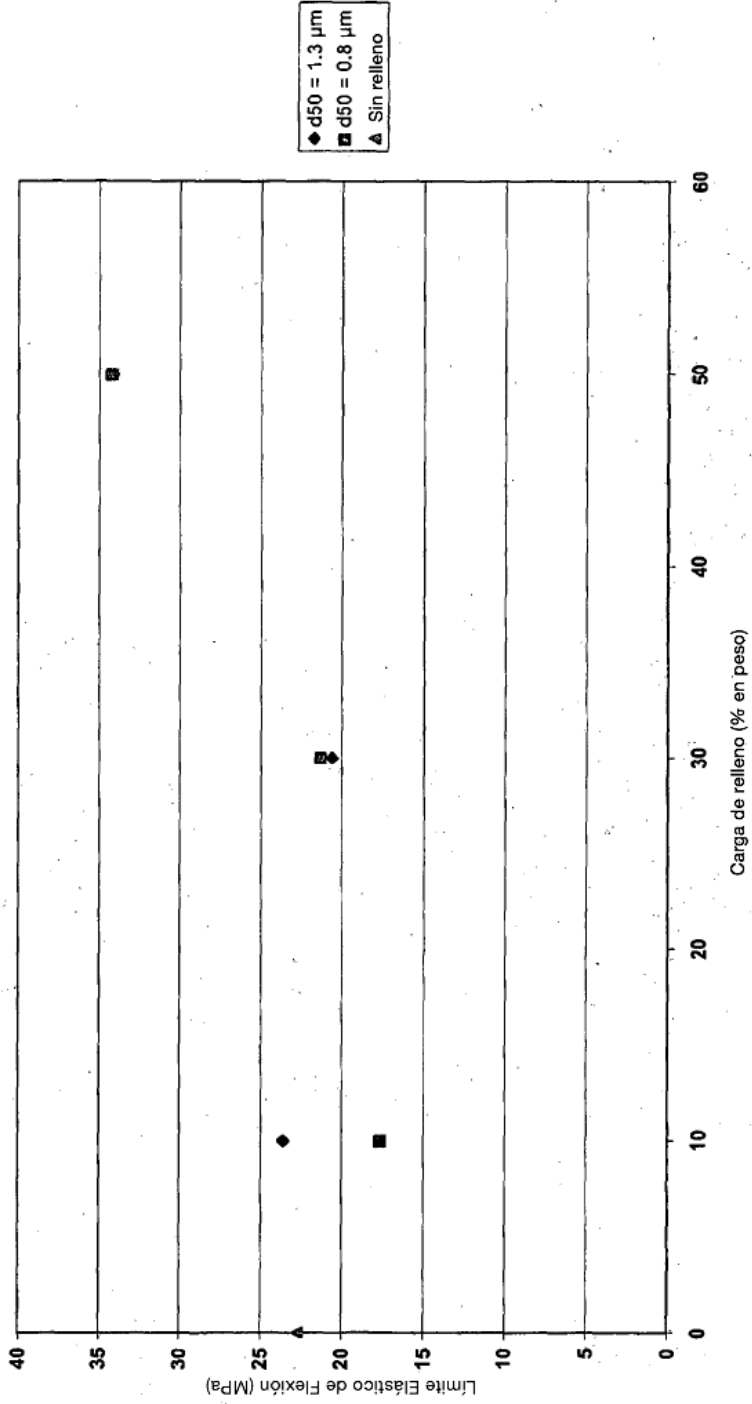


Figura 7
Efecto del Tamaño de Partícula del Relleno y de la Carga sobre el Módulo de Flexión de las Piezas de Ensayo Moldeadas por Inyección (75% de HDPE:25% de PP)

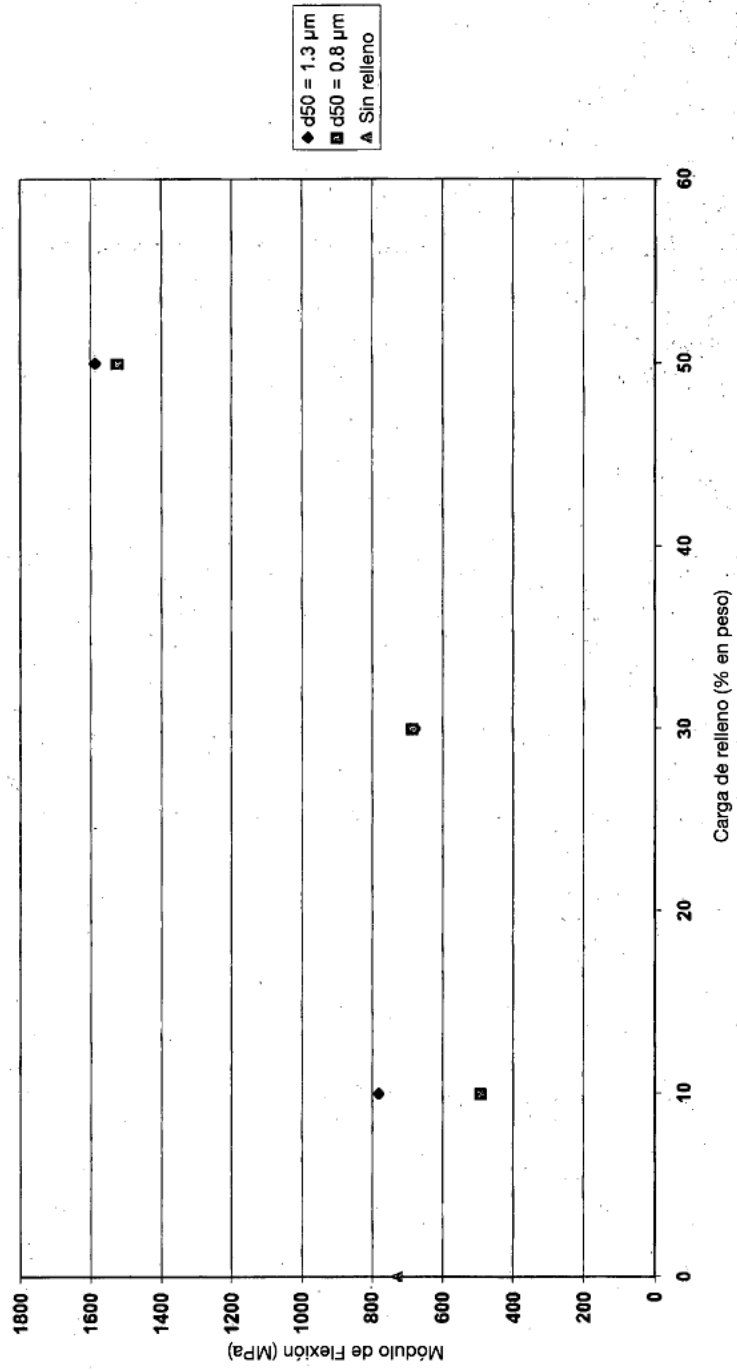


Figura 8

El Efecto del Tamaño de las Partículas de Relleno sobre la Energía Máxima Charpy con Muesca de Piezas de Ensayo Moldeadas por Inyección (75% de HDPE, 25% de PP)

