

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 577**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08K 3/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2004 E 04725660 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 1621571**

54 Título: **Polvo de material compuesto, su método de preparación y uso**

30 Prioridad:

03.04.2003 CN 03109108

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

08.07.2016

73 Titular/es:

CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)
6A, Huixin Dong Street, Chaoyang District Beijing 100029, CN y SINOPEC BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY (50.0%)

72 Inventor/es:

LIU, YIQUN;
QIAO, JINLIANG;
ZHANG, XIAOHONG;
HUANG, FAN;
GAO, JIANMING;
TAN, BANGHUI;
WEI, GENSHUAN;
SONG, ZHIHAI y
CHEN, ZHIDA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 576 577 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

Polvo de material compuesto, su método de preparación y uso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un polvo, más particularmente a un polvo de material compuesto que comprende partículas de caucho y partículas inorgánicas, a la preparación y al uso del mismo.

Antecedentes de la invención

10 La publicación de patente internacional WO 01/40356A1 (presentada el 18 de septiembre de 2000, reivindicando el beneficio de la solicitud de patente china N° 99125530.5 presentada por la presente solicitante el 3 de diciembre de 1999) describe un caucho en polvo totalmente vulcanizado, lo que significa polvos de caucho discretos, finos, que tienen un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más y que fluye libremente después de secado, sin ningún tipo de agentes de partición. Cauchos en polvo de este tipo se obtienen por irradiación de un látex de caucho en ausencia o en presencia de un agente de reticulación con el fin de reticular los mismos y fijar el tamaño de partícula de las partículas de caucho, y después someter el látex irradiado a precipitación o secado por pulverización. El caucho en polvo totalmente vulcanizado obtenido de este modo tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 20 a 15 2000 nm y se puede utilizar como endurecedores para plásticos, lográndose excelentes efectos de endurecimiento. Sin embargo, cuando se utiliza un caucho en polvo de este tipo para plásticos de endurecimiento, la resistencia, el módulo y las propiedades térmicas inherentes a los plásticos se reducen con frecuencia.

20 Desde los años '80 se han propuesto partículas inorgánicas para la modificación de plásticos. Sin embargo, las partículas inorgánicas tienen una energía superficial muy alta, por lo que si no se lleva a cabo un tratamiento especial, no son propensas a aglomerarse cuando se mezclan con plástico, lo cual disminuirá significativamente sus efectos de modificación de los plásticos. Por ejemplo, los materiales de nano-arcilla se utilizan ahora para aumentar la rigidez de las poliamidas, obteniéndose nano-materiales compuestos de poliamida/arcilla (véase, por ejemplo, "Polymers-Inorganics Nano-composites", Serie de Nano-materiales y Tecnologías de Aplicación, the Chemical and Industrial Press, diciembre de 2002). Las arcillas utilizadas para la preparación de nano-materiales compuestos de poliamida/arcilla son convencionalmente arcillas laminares, que poseen una estructura estratificada en una escala nanométrica, son nano-materiales naturales y son muy adecuadas para la preparación de nano-materiales compuestos. Sin embargo, los huecos entre las capas de las arcillas laminares son muy pequeños, por lo que es imposible que los polímeros orgánicos penetren en dichos huecos para exfoliar las arcillas laminares en una escala nanométrica. Por lo tanto, antes de que se utilicen para la preparación de estos nano-materiales compuestos de 30 polímeros/arcilla, las arcillas deben ser sometidas a un tratamiento especial, es decir, el desplazamiento por parte de diversas sustancias orgánicas, obteniéndose así nano-materiales precursores que contienen grupos funcionales orgánicos, los cuales son mezclados luego con polímeros para formar nano-materiales compuestos. El procedimiento para la preparación de estos nano-materiales precursores también se denomina organo-modificación de arcillas. Después de una organo-modificación, grupos funcionales orgánicos tales como cationes orgánicos y similares, se introducen en los huecos de las arcillas laminares, lo cual facilita la inserción de monómeros o polímeros (véase, por ejemplo, "Polymer-Inorganics Nano-composites", págs. 21-22). Mediante mezclado con intercalación, las capas de arcillas laminares sometidas a organo-modificación se pueden dispersar en la matriz del polímero en una escala nanométrica, obteniéndose de este modo de nano-materiales compuestos de 40 polímero/arcilla, que poseen alta resistencia, alto módulo y alta temperatura de distorsión térmica. La organo-modificación de montmorillonita facilita la mezclado por intercalación y, sin embargo, hace que la preparación de materiales compuestos sea complicada.

Descripción de la invención

45 A la vista de lo anterior, los autores de la presente invención llevaron a cabo amplias e intensas investigaciones en el campo de los plásticos de endurecimiento, con el fin de desarrollar un nuevo endurecedor que pueda ser utilizado para endurecer plásticos y, al mismo tiempo, conserve la resistencia, el módulo y las propiedades térmicas inherentes a los plásticos. Como resultado de muchos experimentos, los autores de la presente invención encontraron que mezclando cauchos en polvo con partículas inorgánicas, se puede obtener un polvo de material compuesto que comprende partículas elásticas orgánicas y partículas rígidas inorgánicas, y cuando se mezcla con 50 plástico, las partículas elásticas orgánicas contenidas en un polvo de material compuesto de este tipo previene la aglomeración de partículas inorgánicas, por lo tanto se puede conseguir un mejor efecto de endurecimiento

5 mediante el endurecimiento de plásticos con un polvo de material compuesto de este tipo, en comparación con el uso de partículas elásticas o partículas inorgánicas solas y, al mismo tiempo, se reducen los efectos negativos sobre la rigidez y la resistencia al calor de las resinas provocados por la introducción de partículas elásticas. Además, un polvo de material compuesto de este tipo puede utilizarse ventajosamente para la preparación de elastómeros termoplásticos.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un polvo de material compuesto que pueda ser utilizado para el endurecimiento de plásticos y para la preparación de elastómeros termoplásticos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención.

10 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar el uso del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención para la preparación de plásticos endurecidos y elastómeros termoplásticos.

15 La presente invención, en su un aspecto, proporciona un polvo de material compuesto que comprende partículas de caucho en polvo que tienen una estructura reticulada y un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más, partículas inorgánicas distribuidas entre dichas partículas de caucho y, opcionalmente, agentes de nucleación solubles en agua para los plásticos, en donde las partículas de caucho tienen una estructura homogénea y un tamaño de partícula medio de 20 a 2000 nm.

20 La presente invención, en su segundo aspecto, proporciona un procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, que comprende mezclar íntimamente un látex de caucho irradiado o no irradiado con una suspensión de partículas inorgánicas en una relación correspondiente a la de las partículas de caucho a partículas inorgánicas en el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención y, a continuación, secar la mezcla resultante.

La presente invención, en su tercer aspecto, proporciona plásticos endurecidos por el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención.

25 La presente invención, en su cuarto aspecto, proporciona elastómeros termoplásticos que comprenden el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención.

Estos y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes después de leer toda la memoria descriptiva en unión con los dibujos.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es una micrografía electrónica de transmisión de la muestra obtenida en el Ejemplo 15, en la que la sombra representa aglomerados compuestos de partículas de caucho y partículas inorgánicas, que están dispersadas en la matriz de plástico, siendo las manchas más oscuras en la sombra partículas inorgánicas dispersadas en partículas de caucho aglomerado.

35 La Figura 2 es una micrografía electrónica de transmisión de la muestra obtenida en el Ejemplo 17, en la que la sombra representa aglomerados compuestos de partículas de caucho y partículas inorgánicas, que están dispersadas en la matriz de plástico, siendo las manchas más oscuras en la sombra partículas inorgánicas dispersadas en partículas de caucho aglomerado.

40 La Figura 3 es una micrografía electrónica de transmisión de la muestra obtenida en el Ejemplo 14, en la que la sombra circular representa partículas de caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina y la sombra en forma de tira representa montmorillonita a base de sodio, estando las partículas de caucho y montmorillonita dispersadas uniformemente en la matriz de poliamida y, al mismo tiempo, estando la montmorillonita laminar completamente exfoliada en la matriz.

Descripción detallada de la invención

El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención comprende partículas de caucho en polvo que tienen una estructura reticulada y partículas inorgánicas distribuidas entre dichas partículas de caucho, en donde la relación ponderal de dichas partículas de caucho a dichas partículas inorgánicas es de 99,5 : 0,5 a 20 : 80, preferiblemente de 99 : 1 a 50 : 50.

5 En el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, las partículas inorgánicas son las comercialmente disponibles en la técnica anterior. No hay restricciones sobre el tipo de las partículas inorgánicas, siempre que el tamaño de las mismas caiga dentro del alcance de la presente invención. Sin embargo, se excluyen las partículas inorgánicas que son inestables cuando se encuentran con el agua. Las partículas inorgánicas pueden ser de cualquier forma tal como esferas, elipsoides, láminas, agujas, o formas irregulares. En la vista de punto en
10 tres dimensiones, las partículas individuales tienen un tamaño medio de 0,2 a 500 nm, preferiblemente de 0,5 a 100 nm en al menos una dimensión.

Las partículas inorgánicas utilizadas en el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar de metales elementales o aleaciones de los mismos tales como oro, plata, cobre, hierro o aleaciones de los mismos; óxidos de metales tales como óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de magnesio (MgO),
15 dióxido de titanio (TiO_2), sesquióxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de ferrocianuro (Fe_3O_4), óxido de plata (Ag_2O), óxido de zinc (ZnO) y similares; nitruros de metales o no metales tales como nitruro de aluminio (AlN), nitruro de silicio (SiN_4) y similares; carburos no metálicos tales como carburo de silicio (SiC) y similares; óxidos no metálicos tales como dióxido de silicio (SiO_2) y similares; hidróxidos de metales tales como hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$), hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) y similares; sales de metales, incluyendo carbonatos, silicatos, sulfatos de metales, y similares
20 tales como carbonato de calcio ($CaCO_3$), sulfato de bario ($BaSO_4$), sulfato de calcio ($CaSO_4$), cloruro de plata (AgCl) y similares; tierras minerales tales como amianto, talco, caolín, mica, feldespato, wollastonita, montmorillonita y similares; y mezclas de dos o más de ellos.

Las partículas de caucho en polvo que tienen una estructura reticulada, utilizadas en el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, son aquellas que tienen una estructura homogénea, es decir, las partículas individuales son homogéneas en su composición y no se pueden observar fenómenos heterogéneos tales como
25 disgregación de la mezcla, separación de fases o similares en las partículas mediante las tecnologías microscópicas actuales. Además, las partículas de caucho en forma de polvo tienen un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más, preferiblemente 75 por ciento en peso o más, más preferiblemente 80 por ciento en peso o más.

El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante el procedimiento para la preparación de cauchos en forma de polvo totalmente vulcanizados descritos en la Publicación de Patente Internacional WO 01/40356A1 presentada por la presente solicitante el 18 de septiembre de 2000 (el texto completo se incorpora en esta memoria como referencia), excepto que el látex irradiado se mezcla con una suspensión de
30 partículas inorgánicas antes del secado.

Además, el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención también se puede preparar mediante el procedimiento para la preparación de cauchos en forma de polvo reticulados descritos en la solicitud de patente china N° 00130386.4, presentada por la presente solicitante el 3 de noviembre de 2000 (CN 1353131A, su texto completo se incorpora en esta memoria como referencia), excepto que los látices de caucho reticulados se mezclan con una suspensión de partículas inorgánicas antes del secado.
35

El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención puede comprender, opcionalmente, agentes de nucleación solubles en agua para plásticos y si estos agentes están presentes, la cantidad de los mismos es tal que la relación ponderal de las partículas de caucho al agente de nucleación en el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención es de 99 : 1 a 50 : 50, preferiblemente de 97 : 3 a 70 : 30. El agente de nucleación puede ser los empleados convencionalmente en la técnica, preferiblemente benzoato de sodio.
40

El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención comprende aglomerados compuestos de partículas de caucho en forma de polvo y partículas inorgánicas, estando las partículas inorgánicas uniformemente distribuidas, ya sea dentro de los aglomerados o tanto dentro de los aglomerados como en las superficies de los mismos, en donde las partículas de caucho por sí mismas tienen un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más, preferiblemente 75 por ciento en peso o más, más preferiblemente 80 por ciento en peso o más. Además de los aglomerados compuestos por partículas de caucho en forma de polvo y partículas inorgánicas, el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención puede contener partículas inorgánicas discretas. Especialmente cuando el contenido de las partículas inorgánicas es alto, las partículas inorgánicas son propensas a producirse fuera de los aglomerados.
45
50

5 El estado de aglomeración poseído por el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención puede ser retenido en la composición obtenida al mezclar en estado fundido el polvo de material compuesto con plásticos no polares (tales como polipropilenos o polietilenos). Al someter la composición a microtomo y luego observar bajo un microscopio electrónico de transmisión, se puede obtener una fotografía que refleja un estado de aglomeración de este tipo (véase la Figura 1).

El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se puede preparar mezclando íntimamente un látex de caucho irradiado o no irradiado con una suspensión de partículas inorgánicas en una relación correspondiente a la de las partículas de caucho a partículas inorgánicas en el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, y después secando la mezcla resultante.

10 Más particularmente, el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se puede preparar:
 a. mezclando íntimamente una suspensión de partículas inorgánicas con un látex de caucho sintético reticulado para obtener un látex mixto y luego secar el látex mixto; o
 b. vulcanizando un látex de caucho mediante irradiación de alta energía en la ausencia o presencia de un agente de reticulación, mezclando íntimamente una suspensión de partículas inorgánicas
 15 con el látex de caucho irradiado para obtener un látex mixto y luego secar el látex mixto.

En el procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, la suspensión de partículas inorgánicas es una suspensión acuosa de partículas inorgánicas y puede ser una suspensión comercialmente disponible. Sin embargo, antes de la mezcla con látices de caucho, las suspensiones comercialmente disponibles normalmente se dispersan por medio de un equipo de dispersión convencional (tal como
 20 una máquina de dispersión y emulsionante de alta cizalla, un molino coloidal, y similares) con el fin de asegurar que las partículas sólidas en las suspensiones se puedan dispersar homogéneamente en agua. Si la suspensión de partículas inorgánicas no está disponible comercialmente, se pueden preparar mediante la dispersión de partículas inorgánicas en una cantidad adecuada de agua por medio de equipos de dispersión convencionales para formar una suspensión estable, que se mezcla luego con un látex de caucho.

25 En el procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, las partículas inorgánicas son las comercialmente disponibles en la técnica. No existen restricciones sobre el tipo de las partículas inorgánicas, siempre que el tamaño de las mismas caiga dentro del alcance de la presente invención. Sin embargo, se excluyen las partículas inorgánicas que son inestables cuando se encuentran con el agua. Las partículas inorgánicas pueden ser de cualquier forma tal como esferas, elipsoides, láminas, agujas o formas
 30 irregulares. En la vista de punto en tres dimensiones, las partículas individuales tienen un tamaño medio de 0,2 a 500 nm, preferiblemente de 0,5 a 100 nm en al menos una dimensión.

Las partículas inorgánicas utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar de metales elementales o aleaciones de los mismos tales como oro, plata, cobre, hierro o aleaciones de los mismos; óxidos de metales tales como óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de magnesio (MgO), dióxido de titanio (TiO_2), sesquióxido de hierro (Fe_2O_3), óxido ferroférico (Fe_3O_4), óxido de plata (Ag_2O), óxido de zinc (ZnO) y similares; nitruros de metales o no metales tales como nitruro de aluminio (AlN), nitruro de silicio (SiN_4) y similares; carburos no metálicos tales como carburo de silicio (SiC) y similares; óxidos no metálicos tales como dióxido de silicio (SiO_2) y similares; hidróxidos metálicos tales como hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y similares; sales de metales, incluyendo carbonatos, silicatos, sulfatos metálicos y similares tales como
 40 carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de bario (BaSO_4), sulfato de calcio (CaSO_4), cloruro de plata (AgCl) y similares; tierras minerales tales como amianto, talco, caolín, mica, feldespato, wollastonita, montmorillonita y similares; y las mezclas de dos o más de ellos.

En el procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, la relación del peso del caucho contenido en el látex de caucho (es decir, peso seco o contenido sólido del látex de caucho) al
 45 peso de las partículas inorgánicas contenida en la suspensión de partículas inorgánicas (es decir, el peso seco de la suspensión de partículas inorgánicas) es de 99,5 : 0,5 a 20 : 80, preferiblemente de 99 : 1 a 50 : 50.

En la variante a. o b. del procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, el látex mixto puede obtenerse mezclando íntimamente una suspensión de partículas inorgánicas, una disolución acuosa de agente de nucleación soluble en agua para los plásticos y el látex de caucho irradiado (en la variante b. de procedimiento) o el látex de caucho reticulado (en la variante a. de procedimiento). La relación del peso seco del látex de caucho irradiado o el látex de caucho reticulado al peso del agente de nucleación contenido en la disolución acuosa de agente de nucleación es de 99 : 1 a 50 : 50, preferiblemente de 97 : 3 a 70 : 30. El polvo
 50

de material compuesto obtenido de este modo puede mejorar la dureza de plástico y, al mismo tiempo, fomentar la cristalización de plásticos cristalinos, lo cual se traduce en una mejora adicional en la rigidez de los plásticos. En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, no hay restricción en el agente de nucleación soluble en agua para plásticos, siempre que sea soluble en agua y fomente la nucleación de los plásticos. Se utiliza preferiblemente el benzoato de sodio.

En el procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención es posible añadir la suspensión de partículas inorgánicas y, opcionalmente, una disolución acuosa de agente de nucleación soluble en agua para los plásticos al látex de caucho irradiado o al látex de caucho reticulado mientras se agita, con el fin de mezclarlos íntimamente. No hay restricciones particulares en las concentraciones del látex de caucho, la suspensión de partículas inorgánicas y la disolución acuosa de agente de nucleación. El secado puede llevarse a cabo utilizando el método de secado para la preparación del caucho en forma de polvo completamente vulcanizado descrito en la Publicación de Patente Internacional WO 01/40356A1 y la Publicación de Patente Internacional WO 01/98395 (presentada el 15 de junio de 2001, reivindicando el beneficio de la solicitud de patente china N° 00109217.0, presentada por la presente solicitante el 15 de junio de 2000), es decir, el secado puede llevarse a cabo por medio de un secador por pulverización, controlándose la temperatura de entrada y la temperatura de salida para que sean de 100 a 200°C y de 20 a 80°C, respectivamente. Los cauchos contenían los polvos de material compuesto obtenidos al utilizar las variantes a. y b. del procedimiento anterior, tiene un contenido en gel igual al del látex de caucho sintético reticulado en la variante a. de procedimiento y que en el látex de caucho irradiado en la variante b. de procedimiento, respectivamente.

Después de una serie de experimentos, los autores de la presente invención encontraron que algunos látices de caucho se someten a un determinado grado de reticulación entre las moléculas de caucho durante su síntesis, lo cual resulta en látices de caucho que tienen un determinado grado de reticulación. A este tipo de látices de caucho se les alude como látices de caucho reticulados. La solicitud de patente china N° 00130386.4 (CN 1353131A), presentada por la presente solicitante el 3 de noviembre de 2000 mencionaba un látex de caucho sintético reticulado de este tipo, que tiene un contenido en gel de 80 por ciento en peso o más, preferiblemente 85 por ciento en peso o más. Un látex de caucho de este tipo está *per se* reticulado en un mayor grado y, por lo tanto, puede ser directamente secado por pulverización para obtener cauchos en forma de polvo, sin reticulación por irradiación adicional. En la variante a. del procedimiento, para la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, tales látices de caucho sintéticos reticulados se utilizan como material de partida. Látices de caucho sintéticos reticulados se pueden seleccionar del grupo que consiste en látex de estireno-butadieno reticulado, látex de estireno-butadieno carboxilado reticulado, látex de polibutadieno reticulado, látex de acrilonitrilo-butadieno reticulado, látex de acrilonitrilo-butadieno carboxilado reticulado, látex de neopreno reticulado y látex acrílico reticulado.

En la variante b. del procedimiento para la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, no hay restricciones en los látices de caucho como materiales de partida. Por ejemplo, pueden ser látices de caucho utilizados para la preparación de los cauchos en forma de polvo completamente vulcanizados en las Publicaciones de Patente Internacional WO 01/40356A1 y WO 01/98395, tal como látex de caucho natural, látex de caucho de estireno-butadieno, látex de caucho de estireno-butadieno carboxilado, látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno, látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado, látex de caucho de polibutadieno, látex de caucho de neopreno, látex de caucho de silicona, látex de caucho acrílico, látex de caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina, látex de caucho de isopreno, látex de caucho de butilo, látex de caucho de etileno-propileno, látex de caucho de polisulfuro, látex de caucho de acrilato-butadieno, látex de caucho de uretano, látex de caucho de flúor y similares.

Los látices de caucho utilizados en la variante b. del procedimiento para la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención también pueden incluir los látices de caucho sintético reticulados utilizados en la variante a. de procedimiento, es decir, los látices de caucho sintético reticulados se pueden utilizar para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención sin irradiación (como en la variante a. del procedimiento) o con irradiación (como en la variante b. del procedimiento), con el contenido en gel del caucho en el polvo de material compuesto obtenido mediante la variante b. del procedimiento, siendo más alto que el de la variante a. de procedimiento.

No hay restricciones particulares sobre el contenido de sólidos (es decir, peso seco) de los látices de caucho utilizados en las dos variantes del procedimiento anteriores, que es normalmente de 20 a 70 por ciento en peso, preferiblemente de 30 a 60 por ciento en peso, más preferiblemente de 40 a 50 por ciento en peso. El tamaño medio de partícula de las partículas de caucho en estos látices de caucho es de 20 a 2000 nm, preferiblemente de 30 a 1500 nm, más preferiblemente de 50 a 500 nm. Después de la irradiación de los látices de caucho, las partículas de

caucho contenidas en ellos adquieren un contenido en gel relativamente alto (60 por ciento en peso o más), o en el caso de los látices de caucho sintético reticulados, el tamaño de partícula de las partículas de caucho se fija debido al alto contenido en gel, por lo tanto después de co-pulverizar el látex de caucho y la suspensión de partículas inorgánicas, el tamaño de partícula de las partículas de caucho individuales es consistente con la de las partículas de caucho contenidas en los látices de caucho como material de partida, es decir, de 20 a 2000 nm, preferiblemente de 30 a 1500 nm, más preferiblemente de 50 a 500 nm, con independencia de si las partículas de caucho están en forma de aglomerados o en estado libre.

En la variante b. del procedimiento para la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, las condiciones para la irradiación de látices de caucho, incluyendo agentes de reticulación, dosis de irradiación, fuentes de irradiación de alta energía y similares, son las mismas que las del procedimiento para la preparación de cauchos en forma de polvo totalmente vulcanizados descritos en las Publicaciones de Patente Internacional WO 01/40356A1 y WO 01/98395. Durante la irradiación de los látices de caucho, se utiliza opcionalmente un agente de reticulación. El agente de reticulación utilizado se puede seleccionar del grupo que consiste en agentes de reticulación mono-, di-, tri-, tetra- o multi-funcionales, y cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de agentes de reticulación monofuncionales incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de iso-octilo, (met)acrilato de glicidilo; ejemplos de agentes de reticulación difuncionales incluyen, pero no se limitan a di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de neopentil glicol, divinilbenceno; ejemplos de agentes de reticulación trifuncionales incluyen, pero no se limitan a tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol; ejemplos de agentes de reticulación tetrafuncionales incluyen, pero no se limitan a tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado; ejemplos de agentes de reticulación multi-funcionales incluyen, pero no se limitan a penta(met)acrilato de dipentaeritritol. En el contexto de la presente solicitud, el término "(met)acrilato" significa acrilato o metacrilato. Estos agentes de reticulación pueden utilizarse solos o en cualquier combinación, siempre que faciliten la vulcanización bajo irradiación.

La cantidad del agente de reticulación añadido varía en función del tipo y de la formulación de los látices de caucho, y es generalmente de 0,1 a 10 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 a 9 por ciento en peso, más preferiblemente 0,7 a 7 por ciento en peso, basado en el peso seco de los látices.

En la variante b. del procedimiento para la preparación del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, la irradiación de alta energía que se puede utilizar se selecciona del grupo que consiste en fuentes de cobalto (tal como Co-60), fuentes de rayos UV y aceleradores de electrones de alta energía, preferiblemente fuentes de cobalto. La dosis de irradiación puede ser de 0,1 a 30 Mrad, de preferencia de 0,5 a 20 Mrad. La dosis de irradiación depende del tipo y la formulación de los látices de caucho. Generalmente, la dosis de irradiación es tal que los látices de caucho después de la vulcanización bajo irradiación tienen un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más, preferiblemente 75 por ciento en peso, más preferiblemente 80 por ciento en peso o más.

El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención, preparado por co-pulverización de los látices de caucho, la suspensión de partículas inorgánicas y similares, comprende aglomerados compuestos de partículas de caucho en polvo y partículas inorgánicas, estando las partículas inorgánicas uniformemente distribuidas ya sea dentro de los aglomerados o tanto dentro de los aglomerados como en las superficies de los mismos, en donde las partículas de caucho en sí tienen un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más, preferiblemente 75 por ciento en peso o más, más preferiblemente 80 por ciento en peso o más. Además de los aglomerados compuestos de partículas de caucho en forma de polvo y partículas inorgánicas, el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención puede contener partículas inorgánicas discretas. Especialmente cuando el contenido de las partículas inorgánicas es alto, las partículas inorgánicas son propensas a producirse fuera de los aglomerados.

El estado de aglomeración poseído por el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención puede ser mantenido en la composición obtenida al mezclar en masa fundida el polvo de material compuesto con plásticos no polares (tales como polipropileno o polietileno). Al someter la composición a microtomo y observando luego bajo un microscopio electrónico de transmisión, se puede obtener una fotografía que refleja un estado de aglomeración de este tipo (véase la Figura 1).

El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se puede dispersar en matrices de plástico por procesos de mezcladura convencionales, en los que las partículas de caucho facilitan la dispersión uniforme de partículas inorgánicas en la matriz y, por lo tanto, se evita sustancialmente la aglomeración de partículas inorgánicas. En matrices de resina no polares (tales como polipropileno o polietileno), las partículas inorgánicas se distribuyen uniformemente en los aglomerados compuestos de partículas inorgánicas y partículas de caucho, lo que

5 resulta en un buen efecto de modificación. En el caso de matrices de resina que reaccionan químicamente con las partículas de caucho en la interfaz o que tienen una gran interacción con las partículas de caucho en la interfaz, las partículas de caucho contenidas en el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se pueden dispersar en las matrices de resina en forma de partículas individuales después de la mezclado en estado fundido, y debido al hecho de que las partículas inorgánicas contenidas en el polvo de material compuesto se dispersan uniformemente entre las partículas de caucho, la dispersión ideal de las partículas de caucho en la resina facilita la dispersión de partículas inorgánicas. Por ejemplo, en el caso de partículas inorgánicas estratificadas tales como montmorillonita, mediante la preparación de un polvo de material compuesto que comprende partículas de montmorillonita y partículas de caucho, la montmorillonita se puede dispersar en matrices de resina polares tales como nilones en un estado exfoliado mediante la acción de partículas de caucho (tal como se muestra en la Fig. 3), sin la complicada organo-modificación.

15 El procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención es simple, conveniente y fácil de llevar a cabo. Cuando se utiliza el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención para el endurecimiento de plásticos, se puede lograr un mejor efecto de endurecimiento, en comparación con el uso de partículas elásticas de caucho solo y mientras tanto se reducen los efectos negativos sobre la rigidez y la resistencia al calor de las resinas provocada por la introducción de partículas elásticas. Además de ello, el polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se puede utilizar ventajosamente para la preparación de elastómeros termoplásticos.

20 El polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención se puede dispersar en plásticos muy fácilmente, por lo tanto se puede mezclar con diversos plásticos para preparar un cierto número de plásticos endurecidos y elastómeros termoplásticos. La preparación de plásticos endurecidos o elastómeros termoplásticos se puede llevar a cabo mediante simple mezclado del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención y los plásticos en una determinada proporción en equipos de mezclado convencionales bajo condiciones de procesamiento convencionales, si es necesario, en presencia de adyuvantes de procesamiento y compatibilizantes convencionales.

25 En la preparación de plásticos endurecidos, la relación ponderal del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención a los plásticos es de 0,5 : 99,5 a 50 : 50, preferiblemente de 1 : 99 a 30 : 70. Los plásticos a ser endurecidos pueden ser nilones, polipropileno, polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliésteres, policarbonatos, polioximetileno, poliestireno, poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliimidas, polisulfonas, resinas epoxídicas, poliésteres insaturados, resinas fenólicas, resinas amino, resinas alquídicas, resinas de ftalato de dialilo, resinas de silicona o combinaciones o mezclas de los mismos.

30 En la preparación de elastómeros termoplásticos, la relación ponderal del polvo de material compuesto de acuerdo con la presente invención a los plásticos es de 30 : 70 a 75 : 25, preferiblemente de 50 : 50 a 70 : 30. Los plásticos que se pueden utilizar son nilones, polipropileno, polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliuretano, poliésteres, policarbonatos, polioximetileno, poliestireno, poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliimidas, polisulfonas, resinas epoxídicas, poliésteres insaturados, resinas fenólicas, resinas amino, resinas alquídicas, resinas de ftalato de dialilo, resinas de silicona o combinaciones o mezclas de los mismos.

Ejemplos

La presente invención se describe adicionalmente con referencia a los ejemplos siguientes.

40 Ensayo y método de caracterización de la morfología del polvo de material compuesto:

El polvo de material compuesto, polvo de homopolímero de propileno o gránulos (índice de fusión: <5 g/10 min) y un antioxidante (Irganox 1010, Ciba-Geigy) se combinan en una relación ponderal del polvo de material compuesto : polipropileno : 1010 de 100 : 10 : 0,5 en un agitador de alta velocidad durante 1 minuto. La mezclado y la granulación se llevan a cabo en una extrusora de doble husillo ZSK-25 (Werner & Pfleiderer Co., Alemania), siendo las temperaturas para cada una de las secciones de la extrusora respectivamente 165°C, 190°C, 195°C, 195°C, 195°C y 195°C (temperatura de la matriz). Las tiras extrudidas se someten a microtomo bajo -100°C, tinción con OsO₄ y luego se observan bajo un microscopio electrónico de transmisión.

Ejemplo 1

5 kg de látex de caucho de butadieno-estireno carboxilado que tiene un contenido en sólidos de 50 por ciento en peso (disponible de Beijing Yanshan Petrochemical Company, Marca: XSBRL-54B1, tamaño de partícula medio de las partículas de caucho en el látex: 150 nm) se coloca en un recipiente, se añaden 75 g de acrilato de iso-octilo, gota a gota, mientras se agita, y la agitación se continúa durante 1 hora después de completarse la adición. Después de ello, el látex de caucho se irradia con Co-60, siendo la dosis de irradiación de 2,5 Mrad y siendo la tasa de dosis de irradiación de 50 Gy/min. Las partículas de caucho en el látex irradiado tienen un contenido en gel de 92,6%. Una suspensión de carbonato de calcio (Fine Chemical Factory de la Universidad de Tecnología Química de Beijing, contenido en sólidos: 47,3%, tamaño medio en una dimensión de las partículas: 40 a 60 nm) se mezcla con el látex irradiado en una relación ponderal de 50 : 50 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno carboxilado/carbonato de calcio 1 se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 2

500 kg de polvos de carbonato de calcio (Fine Chemical Factory de la Universidad de Tecnología Química de Beijing, tamaño medio en una dimensión de las partículas: 40 a 60 nm) se mezclan con 1 kg de agua en un recipiente, la mezcla resultante se dispersa luego mediante una máquina de dispersión y emulsionante de alta cizalla para obtener una suspensión, que luego se mezcla con el látex de caucho de butadieno-estireno carboxilado irradiado (preparado como en el Ejemplo 1) a una relación ponderal de 50 : 50 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno carboxilado/carbonato de calcio 2 se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 3

5 kg de látex de caucho de butadieno-estireno que tiene un contenido en sólidos de 45 por ciento en peso (disponible de Lanzhou Petrochemical Company, Marca: DINGBEN-50, contenido en gel: 88,9%, tamaño de partícula medio de las partículas de caucho en el látex: 100 nm) se coloca en un recipiente, se añaden 67,5 g de acrilato de iso-octilo, gota a gota, mientras se agita, y la agitación se continúa durante 1 hora después de completarse la adición. Después de ello, el látex de caucho se irradia con Co-60, siendo la dosis de irradiación de 2,5 Mrad y siendo la tasa de dosis de irradiación de 50 Gy/min. Las partículas de caucho en el látex irradiado tienen un contenido en gel de 90,0%. Una suspensión de carbonato de calcio (como en el Ejemplo 1) se mezcla con el látex irradiado en una relación ponderal de 90 : 10 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/carbonato de calcio 1 se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 4

Se sigue el mismo proceso que en el Ejemplo 3, excepto que el látex de caucho de butadieno-estireno, sin irradiación, se mezcla directamente con la suspensión de carbonato de calcio en una relación ponderal de 80 : 20 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/carbonato de calcio 2 se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 5

Se sigue el mismo proceso que en el Ejemplo 3, excepto que el látex de caucho de butadieno-estireno, sin irradiación, se mezcla directamente con la suspensión de carbonato de calcio y una disolución acuosa de benzoato sódico (disponible de Wuhan Youjishiye Corporation) en una relación ponderal de 80 : 20 : 10 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/carbonato de calcio que contiene el agente de nucleación se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 6

5 Montmorillonita basada en sodio (disponible de Qinghe Factory, Zhangjiakou, Hebei, las partículas se puede dispersar en forma de escamas de 1 a 20 nm de espesor y de 200 a 1000 nm de longitud) se mezcla con agua en una concentración de 5 por ciento en peso, se dispersa por medio de una dispersor de alta cizalla y luego se coloca durante más de una semana. Después de ese período, la mezcla se dispersa de nuevo por medio de un dispersor de alta cizalla para obtener una suspensión estable, siendo las capas de montmorillonita en lámina suficientemente exfoliadas. El látex de caucho de butadieno-estireno irradiado (preparado como en el Ejemplo 3) se mezcla con la suspensión anterior de montmorillonita en una relación ponderal de 90 : 10 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/montmorillonita 1 secado se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 7

15 Se sigue el mismo proceso que en el Ejemplo 6, excepto que la relación ponderal del látex de caucho de butadieno-estireno irradiado a la suspensión de montmorillonita basada en sodio se cambia a 99 : 1 (sobre una base seca), obteniéndose un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/montmorillonita 2 secado.

Ejemplo 8

20 Polvos de dióxido de silicio (disponibles de Shenyang Chemical Corporation, tamaño medio en una dimensión de sus partículas: 7 a 30 nm) se mezclan con agua en una concentración de 5 por ciento en peso y luego se dispersaron por medio de un dispersor de alta cizalla para obtener una suspensión estable. 5 kg de látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado que tiene un contenido de sólidos de 45 por ciento en peso (disponible de Lanzhou Petrochemical Company, Marca: XNBRL, tamaño medio de partícula de las partículas de caucho en el látex: 50 nm) se coloca en un recipiente, 67,5g de acrilato de iso-octilo se añaden gota a gota mientras se agita, y la agitación se continúa durante 1 hora después de completarse la adición. Después de ello, el látex de caucho se irradia con Co-60, siendo la dosis de irradiación de 2,5 Mrad y siendo la tasa de dosis de irradiación de 50 Gy/min. Las partículas de caucho en el látex irradiado tienen un contenido en gel de 96,1%. El látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno irradiado se mezcla con la suspensión anterior de dióxido de silicio en una relación ponderal de 90 : 10 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado/dióxido de silicio se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 9

Se sigue el mismo proceso que en el Ejemplo 8, excepto que la suspensión de dióxido de silicio se reemplaza por la suspensión de carbonato de calcio (como en el Ejemplo 1), obteniéndose un polvo de material compuesto de acrilonitrilo carboxilado/carbonato de calcio seco.

35 Ejemplo 10

40 Polvos de dióxido de titanio (disponibles de la Universidad de Tecnología Química de Beijing, tamaño medio en una dimensión de sus partículas: 40 a 60 nm) se mezclan con agua en una concentración de 20 por ciento en peso y luego se dispersan por medio de un dispersor de alta cizalla para obtener una suspensión estable. El látex de caucho de butadieno-estireno irradiado (preparado como en el Ejemplo 3) se mezcla con la suspensión anterior de dióxido de titanio en una relación ponderal de 95 : 5 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/ dióxido de titanio seco se recoge después en un ciclón.

Ejemplo 11

45 Polvos de hidróxido de magnesio (disponibles de la Universidad de Tecnología Química de Beijing, tamaño medio en una dimensión de sus partículas: 20 a 40 nm) se mezcla con agua en una concentración de 20 por ciento en peso y luego se dispersa por medio de un dispersor de alta cizalla para obtener una suspensión estable. 5 kg de látex de

caucho de acrilonitrilo-butadieno que tiene un contenido en sólidos de 45 por ciento en peso (disponible de Latex Reseach Center, Lanzhou Petrochemical Company, Marca: DINGJING-26, tamaño medio de partícula de las partículas de caucho en el látex: 100 nm) se coloca en un recipiente, se añaden 112.5g de triacrilato de trimetilolpropano, gota a gota, mientras se agita, y la agitación se continúa durante 1 hora después de completarse la adición. A partir de entonces, el caucho de látex se irradia con Co-60, siendo la dosis de irradiación de 1,0 Mrad y siendo la tasa de dosis de irradiación de 50 Gy/min. Las partículas de caucho en el látex irradiado tienen un contenido en gel de 90,0%. El látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno irradiado se mezcla con la suspensión anterior de hidróxido de magnesio en una relación en peso de 40 : 60 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de acrilonitrilo-butadieno/hidróxido magnesio seco se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 12

5 kg de látex de caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina que tiene un contenido en sólidos de 40 por ciento en peso (disponible de Changzhilai Latex Company, Cixi, Zhejiang, Marca: 55555, tamaño de partícula medio de las partículas de caucho en el látex: 100 nm) se coloca en un recipiente, se añaden 100 g de triacrilato de trimetilolpropano, gota a gota, mientras se agita, y la agitación se continúa durante 1 hora después de completarse la adición. Después de ello, el látex de caucho se irradia con Co-60, siendo la dosis de irradiación de 2,5 Mrad y siendo la tasa de dosis de irradiación de 50 Gy/min. Las partículas de caucho en el látex irradiado tienen un contenido en gel de 87,0%. El látex de caucho irradiado se mezcla con la suspensión de montmorillonita (preparada como en el Ejemplo 6 en una relación ponderal de 95 : 5 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina/montmorillonita se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 13

50 g de polvos de plata metálica (Zhengyuan Nanomaterial Engineering Company, Shangdong, tamaño medio: 20 a 80 nm) se mezclan con 1 kg de agua en un recipiente y luego se dispersa en una máquina de dispersión y emulsionante de alta cizalla para obtener una suspensión. La suspensión resultante se mezcla con el látex de caucho de butadieno-estireno carboxilado irradiado (preparado como en el Ejemplo 1) a una relación ponderal de 1 : 99 (sobre una base seca) mientras se agita durante 1 hora. El látex mezclado se seca por pulverización por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. Un polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno carboxilado/plata metálica se recoge entonces en un ciclón.

Ejemplo 14

El polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina/montmorillonita preparado como en el Ejemplo 12 se mezcla con Nilón 6 (disponible de UBE, Japón, Marca: 1013B) y antioxidante Irganox 1010 (disponible, de Ciba-Geigy, Suiza) en una relación ponderal de Nilón 6:polvo de material compuesto:1010 de 100 : 15 : 0,3. La mezclado y la granulación se llevan a cabo en una extrusora de doble husillo ZSK-25 (Werner & Pfleiderer Co., Alemania) siendo las temperaturas para cada una de las secciones de la extrusora, respectivamente, 220°C, 235°C, 235°C, 235°C, 235°C y 235°C (temperatura de la matriz). Los gránulos extrudidos se moldean por inyección en varillas de ensayo estándar y después se someten a diversos ensayos de propiedades mecánicas. Los resultados se enumeran en la Tabla 1. La Figura 3 es la micrografía de la muestra.

Ejemplo Comparativo 1

Los gránulos de nilón como en el Ejemplo 14 se mezclan con un caucho en polvo de butadieno-estireno-vinilpiridina (obtenido mediante secado por pulverización directo del látex de caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina irradiado como en el Ejemplo 12, sin mezclar la suspensión de montmorillonita) y antioxidante Irganox 1010 a una relación ponderal de nilón : caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina en forma de polvo: 1010 de 100 : 15 : 0,3. Se obtienen varillas de ensayo estándar por extrusión y moldeo por inyección como en el Ejemplo 14 y después se someten a diversos ensayos de propiedades mecánicas. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

ES 2 576 577 T3

Se sigue el proceso como en el Ejemplo 14, excepto que no se utiliza un polvo de material compuesto. Varillas de ensayo estándar se obtienen por extrusión y moldeo por inyección como en el Ejemplo 14 y después se someten a diversos ensayos de propiedades mecánicas. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 15

5 El polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/carbonato de calcio que contiene un agente de nucleación, preparado como en el Ejemplo 5, se mezcla con granulos de polipropileno (disponible de Luoyang Petrochemical Company, Marca: B200, índice de fusión: 0,35 g/10 min) y antioxidante Irganox 1010 (disponible, de Ciba-Geigy, Suiza) en una relación ponderal de polipropileno:polvo de material compuesto de 100 : 10, siendo la cantidad del antioxidante de 0,25 partes en peso por cada 100 partes en peso del peso total de polipropileno y el
 10 polvo de material compuesto, la mezcla resultante se mezcla durante 1 minuto en un agitador de alta velocidad. La mezclado y la granulación se llevan a cabo en una extrusora de doble husillo ZSK-25 (Werner & Pfleiderer Co., Alemania) siendo las temperaturas para cada una de las secciones de la extrusora, respectivamente, 165°C, 190°C, 195°C, 195°C, 195°C y 195°C (temperatura de la matriz). Los granulos extrudidos se moldean por inyección en varillas de ensayo estándar y después se someten a diversos ensayos de propiedades mecánicas. Los resultados se
 15 enumeran en la Tabla 1. La Figura 1 es la micrografía de la muestra.

Ejemplo comparativo 3

Se sigue el proceso como en el Ejemplo 15, excepto que no se utiliza un polvo de material compuesto y que el polipropileno se mezcla con el antioxidante en una relación en peso de 100 : 0,25. Los granulos extrudidos se moldean por inyección en varillas de ensayo estándar y después se someten a diversos ensayos de propiedades
 20 mecánicas. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4

Se sigue el proceso como en el Ejemplo 15, excepto que el polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/carbonato de calcio que contiene un agente de nucleación se reemplaza por un caucho de butadieno-estireno en forma de polvo que contiene benzoato de sodio (preparado mediante la adición de 45 g de benzoato de sodio a 1 kg del látex de caucho de butadieno-estireno como en el Ejemplo 3 con agitación, continuando con la agitación durante 1 hora, secar por pulverización el látex mixto resultante por medio de un secador por pulverización, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 125 a 145°C y 45 a 60°C, respectivamente, y luego recogiendo el polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/benzoato de sodio seco en un ciclón, la relación en peso del caucho de butadieno-estireno a benzoato de sodio en el polvo: 100: 10). Los granulos extrudidos se moldean por inyección en varillas de ensayo estándar y después se someten a diversos ensayos de propiedades mecánicas. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.
 25
 30

Tabla 1

Nº	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia al impacto con entalladura Izod (J/m) 23°C	Resistencia al impacto con entalladura Izod (J/m) -20°C	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)	Temperatura de distorsión térmica (°C) 1,8 MPa
Ej. 14	60,8	25	116	90,1	85,7	2,01	692
Ej. Comp. 1	56,2	40	107	61,5	79,8	1,83	66,5
Ej. Comp. 2	82,4	16	34,4	29,8	111	2,41	67,4
Ej. 15	34,6	120	221	31,5	36,0	1,57	116,4
Ej. Comp. 3	36,5	145	64,4	26,2	36,2	1,54	106,8
Ej. Comp. 4	33,9	119	186	-	35,9	1,53	116,0
Ensayo Estándar	GB 1040	GB 1040	GB 1843	GB 1843	GB 9341	GB 9341	GB 1634

Ejemplo 16

Polipropileno (Daqing Huake Corporation, gránulos de homopolímero de propileno, índice de fusión: 0,4 g/10 min) se mezcla íntimamente con el polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/carbonato de calcio 2 preparado como en el Ejemplo 4 en una relación ponderal de 50: 50 en un mezclador de alta velocidad. La mezclado y la granulación se llevan a cabo en una extrusora de doble husillo ZSK-25 (Werner & Pfleiderer Co., Alemania), siendo las temperaturas para cada una de las secciones de la extrusora, respectivamente, 170°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C y 210°C (temperatura de la matriz). Los gránulos extrudidos del elastómero termoplástico totalmente vulcanizado se moldean por inyección en varillas de ensayo estándar y después se someten a diversos ensayos de propiedades mecánicas. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 5

Se sigue el proceso como en el Ejemplo 16, excepto que el polvo de material compuesto de caucho de butadieno-estireno/carbonato de calcio 2 se reemplaza por un caucho de butadieno-estireno en forma de polvo (obtenido mediante secado directo por pulverización del látex de caucho de butadieno-estireno irradiado como en el Ejemplo 3, sin mezclar la suspensión de carbonato de calcio). Los gránulos extrudidos del elastómero termoplástico totalmente vulcanizado se moldean por inyección en varillas de ensayo estándar y después se someten a diversos ensayos de propiedades mecánicas. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Dureza Shore (HD)	Resistencia a la tracción en la rotura (MPa)	Deformación por compresión permanente (22 h, 23 ° C), %
Ej. Comp. 5	49	16,4	15,8
Ej. 16	48	19,6	16,0

Ejemplo 17

28,8 g de prepolímero de resina epoxídica (Wuxi Resin Factory, Marca: E-44), 51.84 g de Premezcla 1 (preparada como sigue) y 54 g de anhídrido metil-tetrahidroftálico (Oriental Chemical Factory, Jiaxing, Zhejiang) se ponderan en un matraz de tres bocas, calentado por un baño de agua termostático a 90°C y después se mezclan mientras se agita durante 30 minutos. A la mezcla resultante se añaden 0,36 g de trietanolamina (analítica pura, disponible de Beijing Yili Fine Chemicals), y la mezcla se hace el vacío mientras se agita durante 5 minutos y luego se cuela en un molde de politetrafluoroetileno precalentado a 130°C. La mezcla se curó previamente a 130°C durante 1 hora, se enfrió para el desmoldeo y después se cura posteriormente a 110°C durante 16 horas, obteniéndose de este modo un producto curado, que luego se corta en pedazos para la determinación de diversas propiedades. Los resultados se enumeran en la Tabla 3. La Figura 2 es la micrografía de la muestra.

Preparación de la Premezcla 1:

20 partes en peso del polvo de material compuesto de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado/carbonato de calcio (preparado como sigue) se mezclan con 100 partes en peso de prepolímero de resina epoxídica (igual que antes) y la mezcla resultante se muele tres veces por medio de un molino de tres rodillos, obteniendo de este modo la Premezcla 1.

Preparación del polvo de material compuesto de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado/carbonato de calcio:

El látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado irradiado (preparado mediante irradiación del látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado como en el Ejemplo 8 en una dosis de irradiación de 1 Mrad en presencia de 5 por ciento en peso de triacrilato de trimetilolpropano, basado en el peso en seco del látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado, siendo el contenido en gel de partículas de caucho en el látex irradiado 90,0%), se mezcla con una suspensión de carbonato de nano-calcio (preparada mediante la dispersión de 100 partes en peso de torta de carbonato de nano-calcio (disponible de Beijing Nanuotaike Nanotech Company, Marca: 113-SH, contenido en sólidos: 50 por ciento en peso, tamaño medio en una dimensión de sus partículas: 40 a 60 nm) en 400 partes en peso de agua en una máquina de dispersión y emulsionante de alta cizalla) a una relación ponderal de 80 : 20 (sobre una base en peso seco), mientras se agita. El látex mezclado se seca por pulverización para obtener el polvo de material compuesto de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado/carbonato de calcio, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente.

Ejemplo Comparativo 6

5 72 g de prepolímero de resina epoxídica (como en el Ejemplo 17) y 54 g de anhídrido metil-tetrahidroftálico (como en el Ejemplo 17) se ponderan en un matraz de tres bocas, calentado por un baño de agua termostático a 90°C y después se mezcla mientras se agita durante 30 minutos. A la mezcla resultante se agregan 0,36 g de trietanolamina (como en el Ejemplo 17) y en la mezcla se hace el vacío mientras se agita durante 5 minutos y luego se cuela a un molde de politetrafluoroetileno precalentado a 130°C. La mezcla se cura previamente a 130°C durante 1 hora, se enfría para el desmoldeo y después se cura posteriormente a 110°C durante 16 horas, obteniéndose de este modo un producto curado, que luego se corta en trozos para la determinación de diversas propiedades. Los resultados se enumeran en la Tabla 3.

10 Ejemplo Comparativo 7

Se sigue el proceso como en el Ejemplo 17, excepto que la Premezcla 1 se reemplaza por la Premezcla 2 (preparada como sigue). Se determinan diversas propiedades y los resultados se enumeran en la Tabla 3.

Preparación de la Premezcla 2:

15 El látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado irradiado (preparado mediante irradiación del látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado como en el Ejemplo 8 en una dosis de irradiación de 1 Mrad en presencia de 5 por ciento en peso de triacrilato de trimetilolpropano, basado en el peso en seco del látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado) se seca por pulverización para obtener el caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado en forma de polvo que tiene un contenido en gel de 90,0%, y un tamaño medio de partícula de 90 nm, siendo la temperatura de entrada y la temperatura de salida 140 a 160°C y 40 a 60°C, respectivamente. 20 partes en peso del caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado en forma de polvo se mezclan con 100 partes en peso de prepolímero de resina epoxídica (como en el Ejemplo 17) y la mezcla resultante se muele tres veces por medio de un molino de tres rodillos, obteniendo con ello la Premezcla 2.

Ejemplo Comparativo 8

25 Se sigue el proceso como en el Ejemplo 17, excepto que la cantidad del prepolímero de resina epoxídica (como en el Ejemplo 17) se cambia a 50,4 g, la Premezcla 1 se reemplaza por 30,24 g de Premezcla 3 (preparada como sigue). Se determinan diversas propiedades y los resultados se enumeran en la Tabla 3.

Preparación de la Premezcla 3:

30 40 partes en peso de carbonato de nano-calcio (Fine Chemical Factory de la Universidad de Tecnología Química de Beijing, tamaño medio en una dimensión de sus partículas: 40 a 60 nm) se mezclan con 100 partes en peso de prepolímero de resina epoxídica (como en el Ejemplo 17) y la mezcla resultante se muele tres veces por medio de un molino de tres rodillos, obteniendo con ello la Premezcla 3.

Ejemplo Comparativo 9

35 Se sigue el proceso como en el Ejemplo 17, excepto que se mezclan 33,12 g del prepolímero de resina epoxídica (como en el Ejemplo 17), 41,5 g de Premezcla 2 (como en el Ejemplo Comparativo 7) y 6,02 g de Premezcla 3 (como en el Ejemplo Comparativo 8). Se determinan diversas propiedades y los resultados se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Relación en peso de endurecedor: resina	Resistencia al impacto (kJ/m ²)	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)	Temperatura de distorsión térmica (°C)	Tg (°C)
Ej. 17	12: 100	28,2	97,7	2,73	104,7	111,7 (DSC)
Ej. Comp. 6	0: 100	11,8	104	3,13	101,3	105,8 (DSC)
Ej. Comp.	12: 100	21,4	94,5	2,56	104,9	113,1 (DSC)

ES 2 576 577 T3

7						
Ej. Comp. 8	12: 100	11,6	87,1	3,32	101,8	107,7 (DSC)
Ej. Comp. 9	12: 100	20,1	91,9	2,71	102,9	111,2 (DSC)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polvo de material compuesto que consiste en partículas de caucho en forma de polvo que tienen una estructura reticulada y un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más, partículas inorgánicas distribuidas entre dichas partículas de caucho y, opcionalmente, agentes de nucleación solubles en agua para plásticos, en donde las partículas de caucho tienen una estructura homogénea y un tamaño medio de partícula de 20 a 2000 nm.
- 10 2. El polvo de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas partículas inorgánicas tienen un tamaño medio de 0,2 a 500 nm en al menos una dimensión, y se seleccionan de metales elementales o aleaciones de los mismos; óxidos de metales: nitruros de metales o de no metales; carburos de no metales; óxidos de no metales; hidróxidos de metales; sales de metales; tierras minerales; y las mezclas de dos o más de los mismos; y la relación ponderal de las partículas de caucho en forma de polvo a las partículas inorgánicas es de 99,5:0,5 a 20:80.
- 15 3. El polvo de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la relación ponderal de las partículas de caucho en forma de polvo a las partículas inorgánicas es de 99:1 a 50:50.
- 15 4. El polvo de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde dichas partículas inorgánicas tienen un tamaño medio de 0,5 a 100 nm en al menos una dimensión.
- 20 5. El polvo de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas partículas inorgánicas se seleccionan de oro, plata, cobre, hierro, aleaciones de oro, aleaciones de plata, aleaciones de cobre, aleaciones de hierro, óxido de aluminio, óxido de magnesio, dióxido de titanio, sesquióxido de hierro, óxido ferroférico, óxido de plata, óxido de zinc, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, carburo de silicio, dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, cloruro de plata, amianto, talco, caolín, mica, feldespato, wollastonita, montmorillonita, y las mezclas de dos o más de ellos.
- 25 6. El polvo de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende aglomerados compuestos de partículas de caucho en forma de polvo y partículas inorgánicas, estando las partículas inorgánicas uniformemente distribuidas dentro de los aglomerados por tanto dentro de los aglomerados como sobre la superficie de los mismos, en donde las partículas de caucho por sí mismas tienen un contenido en gel de 60 por ciento en peso o más.
7. El polvo de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas partículas de caucho tienen un contenido en gel de 75 por ciento en peso o más.
- 30 8. Un procedimiento para preparar el polvo de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- 35 a. mezclar íntimamente una suspensión de partículas inorgánicas con un látex de caucho sintético reticulado que tiene un contenido en gel de 80 por ciento en peso o más, para obtener un látex mixto y luego secar el látex mixto; o
- b. vulcanizar un látex de caucho mediante irradiación de alta energía en la ausencia o presencia de un agente de reticulación, mezclar íntimamente una suspensión de partículas inorgánicas con el látex de caucho irradiado para obtener un látex mixto y luego secar el látex mixto.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la suspensión de partículas inorgánicas es una suspensión acuosa de partículas inorgánicas.
- 40 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dichas partículas inorgánicas tienen un tamaño medio de 0,2 a 500 nm en al menos una dimensión, y se seleccionan de metales elementales o aleaciones de los mismos; óxidos de metales: nitruros de metales o de no metales; carburos de no metales; óxidos de no metales; hidróxidos de metales; sales de metales; tierras minerales; y las mezclas de dos o más de los mismos; y la relación ponderal de las partículas de caucho en forma de polvo contenidas en dicho látex de caucho a las partículas inorgánicas contenidas en dicha suspensión es de 99,5:0,5 a 20:80.
- 45 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la relación ponderal de las partículas de caucho en forma de polvo contenidas en dicho látex de caucho a las partículas inorgánicas contenidas en dicha suspensión es de 99:1 a 50:50.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que durante la preparación de dicho látex mixto, una disolución acuosa de agentes de nucleación solubles en agua para plásticos se añade en una relación ponderal de las partículas de caucho contenidas en dicho látex al agente de nucleación contenido en dicha disolución acuosa de 99:1 a 50:50.
- 5 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho agente de nucleación es benzoato de sodio.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la relación ponderal de las partículas de caucho contenidas en dicho látex al agente de nucleación contenido en dicha disolución acuosa es de 97:3 a 70:30.
- 10 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dichas partículas inorgánicas tienen un tamaño medio de 0,5 a 100 nm en al menos una dimensión.
- 15 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dichas partículas inorgánicas se seleccionan de oro, plata, cobre, hierro, aleaciones de oro, aleaciones de plata, aleaciones de cobre, aleaciones de hierro, óxido de aluminio, óxido de magnesio, dióxido de titanio, sesquióxido de hierro, óxido ferroférico, óxido de plata, óxido de zinc, nitruro de aluminio, nitruro de silicio, carburo de silicio, dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, cloruro de plata, amianto, talco, caolín, mica, feldespato, wollastonita, montmorillonita, y las mezclas de dos o más de ellos.
- 20 17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dichos látices de caucho sintéticos reticulados utilizados en a. se seleccionan del grupo que consiste en látex de estireno-butadieno reticulado, látex de estireno-butadieno carboxilado reticulado, látex de polibutadieno reticulado, látex de acrilonitrilo-butadieno reticulado, látex de acrilonitrilo-butadieno carboxilado reticulado, látex de neopreno reticulado y látex acrílico reticulado.
- 25 18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dichos látices de caucho utilizados en b. se seleccionan del grupo que consiste en látex de caucho natural, látex de caucho de estireno-butadieno, látex de caucho de estireno-butadieno carboxilado, látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno, látex de caucho de acrilonitrilo-butadieno carboxilado, látex de caucho de polibutadieno, látex de caucho de neopreno, látex de caucho de silicona, látex de caucho acrílico, látex de caucho de butadieno-estireno-vinilpiridina, látex de caucho de isopreno, látex de caucho de butilo, látex de caucho de etileno-propileno, látex de caucho de polisulfuro, látex de caucho de acrilato-butadieno, látex de caucho de uretano, látex de caucho de flúor y similares.
- 30 19. Una composición útil para preparar plásticos endurecidos o elastómeros termoplásticos, que comprende plásticos y el polvo de material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
20. Uso del polvo de material compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la preparación de plásticos endurecidos o elastómeros termoplásticos.

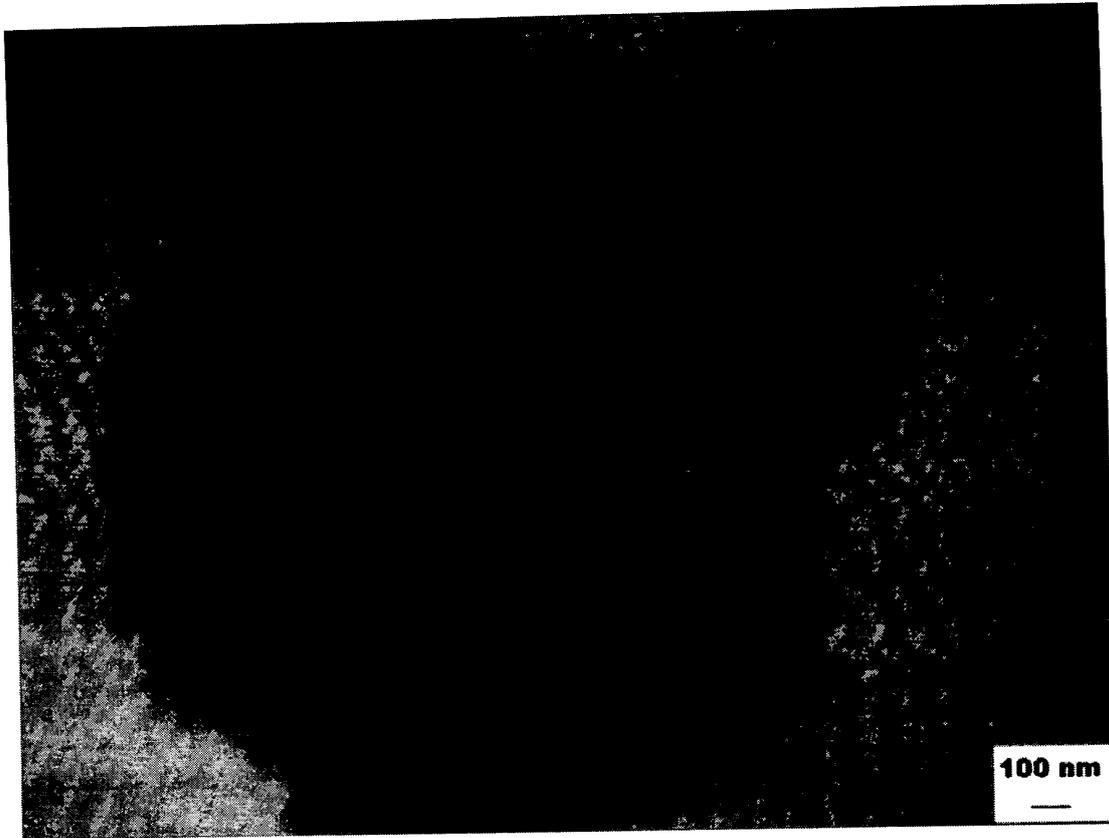


FIG. 1



FIG. 2

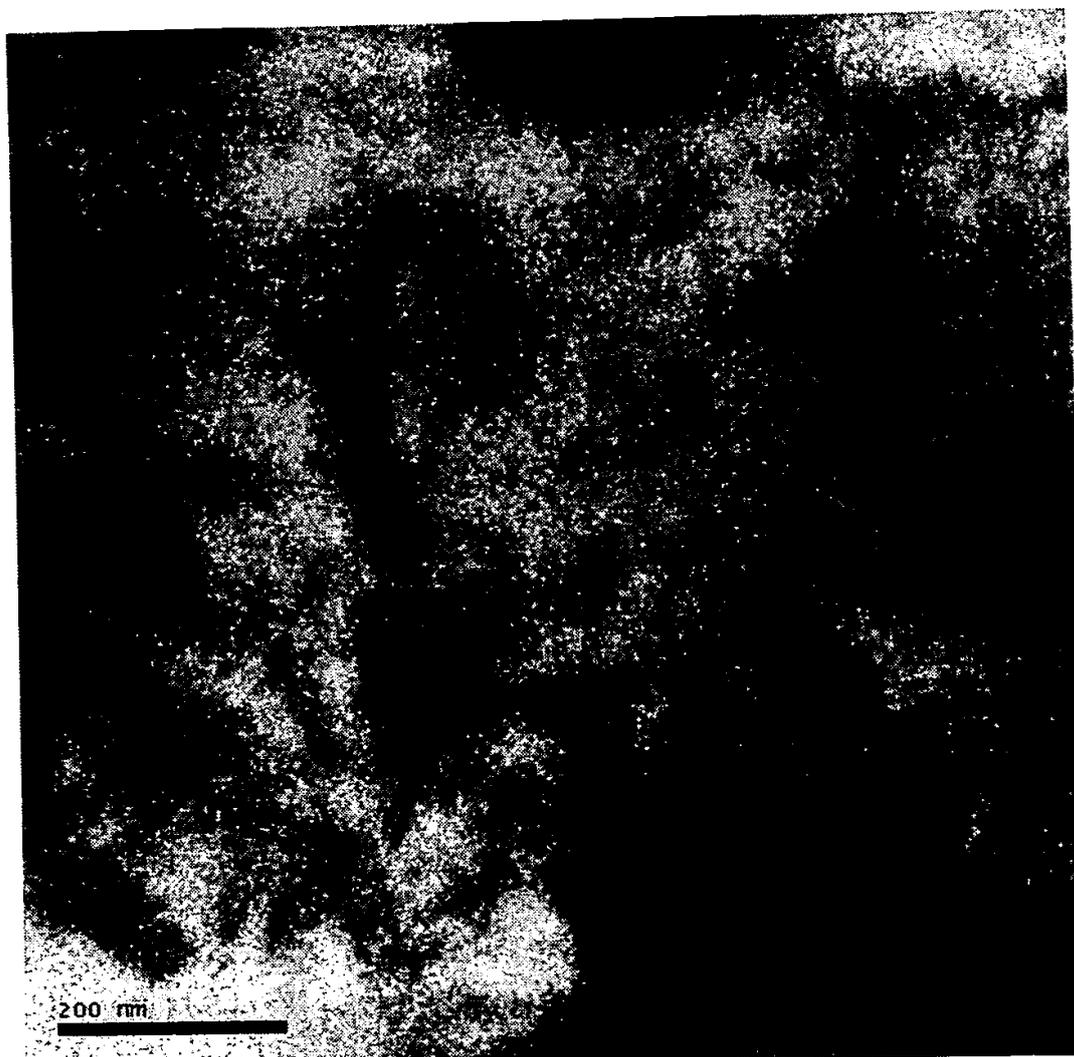


FIG. 3