

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 691**

51 Int. Cl.:

**C08K 9/08** (2006.01)

**C09C 1/02** (2006.01)

**C08K 3/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2011 PCT/EP2011/003774**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2012 WO12019711**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2011 E 11776339 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2598566**

54 Título: **Líquido seco**

30 Prioridad:

**30.07.2010 EP 10007960**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.03.2017**

73 Titular/es:

**SCHAEFER KALK GMBH & CO. KG (100.0%)  
Louise-Seher-Strasse 6  
65582 Diez, DE**

72 Inventor/es:

**VOGEL, ROLAND;  
VUCAK, MARIJAN y  
NOVER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 604 691 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).

**LÍQUIDO SECO****DESCRIPCIÓN**

- 5 La presente invención se refiere a un líquido seco (dry liquid) que incluye carbonato de calcio como material de soporte, a procedimientos para su fabricación, así como a su utilización.
- Los dry liquids ("líquidos secos") son ya conocidos y designan en el sentido de la presente invención sustancias que se pretende obtener, en particular líquidos, que se aportan sobre un material de soporte mineral u orgánico o se introducen en el mismo y que se encuentran entonces como polvo que fluye libremente. Los dry liquids encuentran aplicación en la industria del caucho, en recubrimientos pulverulentos, en mezclas de cemento, en adhesivos, en productos alimenticios, en medicamentos y en la industria química.
- 10
- Por ejemplo con esta técnica pueden transformarse silanos líquidos en polvo.
- 15 En la industria del caucho y en la industria química se utilizan los más diversos líquidos activos, como aceites de proceso, aceleradores, reticulantes, plastificantes, materiales ignífugos y plásticos líquidos.
- Muchas de estas sustancias que se pretende obtener son difíciles de manejar. Los líquidos de baja viscosidad son en particular difíciles de mezclar en sustancias fundidas muy viscosas de termoplásticos o elastómeros. Los líquidos muy viscosos o los líquidos o sólidos muy adhesivos con un bajo punto de fusión son en particular difíciles de dosificar con exactitud.
- 20
- En el marco de la presente invención se denominan aditivos las sustancias a obtener aplicadas sobre el material de soporte.
- 25
- Mediante la transformación del estado físico de estos aditivos en un estado "dry liquid", se simplifican claramente tales procesos. El manejo resulta claramente más fácil, los dry liquid se suelen mezclar con más rapidez, la distribución se vuelve más uniforme y la duración de los procesos se acorta.
- 30
- Los materiales de soporte más difundidos para líquidos secos son sílice y silicatos, siendo la proporción de aditivos preferentemente fluidos de hasta 70-75% respecto al material de soporte. Otros materiales de soporte son conocidos, pero se utilizan más ocasionalmente. Los líquidos secos sobre base de distintos materiales de soporte se describen ya también en la literatura especializada.
- 35
- En la publicación de L. Abbas, M. Bouquey, J.J. Flat, R. Muller "New method for post-processing crosslinking reaction" (Nuevo método para la reacción de reticulación post-procesamiento), European Polymer Journal 44 (2008) 5, 1238-1246 se describe la utilización de poliamidas esféricas con un diámetro medio de 5 µm, de aerosoles con un diámetro de 12 nm y de partículas de poliestireno-co-divinilbenceno reticuladas con un diámetro de 8 µm como material de soporte para 1, 4 - butanodiol.
- 40
- En el documento D. Shi, R.K.Y. Li, Y.T. Zhu, Z. Ke, J.H. Yin, W. Jiang y colab. "Nano-reactores para controlar la selectividad del injerto de radical libre de anhídrido maleico sobre propileno en la masa fundida" Polymer Engineering and Science 46 (2006) 10, 1443-1454 se utilizan dos montmorillonitas diferentes como material de soporte para líquidos secos.
- 45
- La patente US 6,924,320 se refiere a elastómeros termoplásticos vulcanizables. Se describe la fabricación de un líquido seco, que está compuesto por al menos un 40% en peso de un copolímero de polipropileno, al menos un 10% en peso de Santoprene™, al menos un 11% en peso de LDPE, al menos un 0,5% en peso de aceite, al menos un 0,5% en peso de una mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados con modificaciones de ácidos orgánicos, al menos un 0,5% en peso de silicona y al menos un 20% en peso de polvo de caucho seco.
- 50
- La patente US 6,759,462 describe la producción de líquidos secos utilizando carbonato de calcio como material de soporte. Con este material de soporte se fabrica una mezcla de recubrimiento dispersable en agua. El líquido seco de esta invención contiene respecto al peso del material de soporte 4-11% de un aglutinante polimérico, de 0,6 a 1, 5% de un espesante y de 0,1 a 0,35% de un tensioactivo. No obstante, otros detalles sobre el carbonato de calcio no se deducen de la publicación.
- 55
- La solicitud EP 0 376 089A1 reivindica un procedimiento para obtener una pureza de compuestos orgánicos de materiales utilizados, esencialmente neutrales, poco volátiles y reactivos y que presentan enlaces dobles olefínicos reactivos, que contienen estos componentes junto con cantidades menores de partes integrantes de la reacción ácidas y/o las correspondientes sustancias auxiliares en fase líquida, mediante neutralización o separación de las sales formadas, en donde para obtener productos puros que combinan incluso sin destilación bajos coeficientes de ácido residual con bajos coeficientes cromáticos, realiza si se desea la neutralización con óxidos, carbonatos y/o hidróxidos de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos finamente pulverizados junto con otros óxidos compuestos de óxidos metálicos básicos insolubles como neutralización en seco, y posteriormente separa la fase líquida orgánica de la fase sólida finamente pulverizada.
- 60
- 65

Las solicitudes EP 1 787 957 A1 y EP 1 787 958 A1 describen líquidos secos con un material de soporte hecho de sílice hidrófoba, fabricada pirogénicamente, con un solo tamaño de gota individual inferior a 5 µm. El líquido seco se fabrica por mezcla intensiva con el aditivo fluido.

5 La solicitud EP 1 842 871 A1 describe una película de poliéster que contiene un estabilizador de hidrólisis. El estabilizador de hidrólisis es un éster alquílico de epoxi de ácidos grasos o una mezcla de ácidos grasos y glicéridos. Como material de soporte se utiliza un silicato.

10 El documento EP 1 842 662 A1 describe formulaciones similares a la de la solicitud EP 1 842 871 A1 para fabricar líquidos secos con un estabilizador de hidrólisis como aditivo fluido. El líquido seco se utiliza aquí para la estabilización de hidrólisis de películas de poliéster multicapa.

15 Los líquidos secos se fabrican hasta ahora a partir de un material de soporte mineral u orgánico, que tiene una superficie esférica o similar a una esfera. De esta geometría se obtiene una relación superficie/volumen desfavorable en el material de soporte. Debido a ello, sólo puede aplicarse una cantidad limitada del aditivo, particularmente de un líquido, en relación con el material de soporte. Sin embargo, puesto que para la aplicación de líquido seco se necesita una cantidad definida del aditivo aplicado, debe utilizarse una proporción relativamente alta de material de soporte para el proceso de elaboración.

20 Era por lo tanto objetivo de la presente invención mostrar mejores posibilidades para aplicar aditivos, preferiblemente líquidos, y conseguir en particular una reducción de la cantidad de material de soporte a utilizar en relación con la cantidad requerida de aditivo.

25 El objetivo de la invención es, en particular, mostrar posibilidades que permitan una aportación de aditivos relativamente sencilla y eficiente, en particular de aditivos fluidos, para formar composiciones químicas, en particular composiciones poliméricas, incluso en cantidades grandes.

30 En este caso se pretendía una distribución lo más uniforme posible del aditivo preferiblemente fluido en la composición química, particularmente en la composición de polímero, que preferiblemente debe alcanzarse en el menor tiempo posible.

35 Finalmente, también se buscaban maneras de distribuir el aditivo preferiblemente fluido, en lo posible sin reacciones químicas secundarias o reacciones prematuras en la composición química, en particular en la composición polimérica, para luego activarla selectivamente en un momento posterior.

40 Se logran estos y otros objetivos, que resultan directamente de los contextos debatidos, mediante un líquido seco que tiene todas las características de la presente reivindicación 1. Modificaciones particularmente convenientes del líquido seco se describen en las reivindicaciones secundarias relacionadas. También se protegen procedimientos especialmente ventajosos para fabricar el líquido seco y las áreas de aplicación particularmente convenientes.

Al proporcionar un líquido seco que incluye

- 45 a. al menos un aditivo preferiblemente fluido con un peso molecular superior a 20 g/mol, una temperatura de fusión inferior a 500 ° C y un punto de ebullición, medido a 101325 Pa, superior a 100 °C y
- 50 b. al menos un carbonato de calcio como material de soporte, en el que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio precipitado, caracterizado porque el carbonato de calcio tiene un coeficiente de absorción de aceite mayor que 50g/100g de carbonato de calcio, es posible, de una manera no previsible sin más, mostrar una mejor posibilidad de aplicar aditivos, en particular aditivos fluidos y conseguir de ese modo una reducción en la cantidad del material de soporte a utilizar en relación con la cantidad requerida de aditivo. Además, el líquido seco de la invención presenta una densidad aparente relativamente baja y al verterse fluye libremente.

55 La presente invención hace posible en particular, introducir preferiblemente aditivos fluidos, incluso en cantidades relativamente grandes, de manera selectiva, sencilla y extremadamente eficiente en una composición química, en particular en una composición polimérica. Al respecto puede distribuirse con extremada homogeneidad en la composición química, en particular en la composición polimérica, el aditivo preferentemente líquido, al ser relativamente pequeñas las partículas del líquido seco.

60 La distancia relativamente pequeña entre las partículas de líquido seco en la composición química, particularmente en la matriz plástica, acorta los caminos de difusión necesarios para el aditivo preferiblemente fluido, de modo que en un tiempo mucho más corto se puede conseguir una distribución extremadamente uniforme del aditivo en la composición química, particularmente en la matriz plástica. Los tiempos de proceso necesarios se acortan así considerablemente.

65 Finalmente, el aditivo preferiblemente fluido puede distribuirse de una manera relativamente favorable en la composición química, en particular en la composición polimérica. De esta manera se evitan de la mejor manera posible eventuales reacciones químicas secundarias y/o reacciones prematuras del aditivo, lo que a su vez permite una activación química específica del aditivo en la composición química en un momento posterior.

Es objeto de la presente invención un líquido seco que comprende

- a. al menos un aditivo preferiblemente fluido,  
b. al menos un carbonato de calcio como material de soporte.
- 5 El peso molecular del aditivo preferiblemente fluido es según la invención superior a 20 g/mol, preferiblemente superior a 25 g/mol, con preferencia superior a 50 g/mol, especialmente preferente superior a 75 g/mol, convenientemente al menos 90 g/mol, en particular al menos 100 g/mol.
- 10 La temperatura de fusión del aditivo preferiblemente fluido es en el contexto de la presente invención de menos de 500°C, más favorablemente inferior a 300°C, más adecuadamente inferior a 100°C, preferiblemente inferior a 90°C, con preferencia inferior a 80°C, con especial preferencia inferior a 70°C, convenientemente inferior a 50°C, en particular inferior a 25°C.
- 15 En este contexto, la temperatura de fusión de una sustancia se define como la temperatura a la que las fases líquida y sólida de la sustancia a una presión normalmente de 1013 hPa están en equilibrio termodinámico. Para más detalles, remitimos a la literatura técnica, en particular a Römpp-Lexikon Chemie/editor Jürgen Falbe; Manfred Regitz, editado por Eckard Amelingmeier; Stuttgart, Nueva York; Thieme; volumen 5; 10ª edición (1999); palabra clave "punto de fusión" y las referencias allí citadas.
- 20 El punto de ebullición del aditivo preferiblemente fluido es de acuerdo con la invención mayor que 100°C, preferiblemente mayor que 125°C, con preferencia mayor que 150°C, con especial preferencia mayor que 175°C, convenientemente de al menos 190°C, en particular de al menos 200°C.
- 25 En este contexto, el punto de ebullición de una sustancia indica la temperatura a la cual las fases líquida y gaseosa de la sustancia están en equilibrio termodinámico. La misma se mide aquí a 101325 Pa. Para más detalles, remitimos a la literatura técnica, en particular a Römpp-Lexikon Chemie / editor Jürgen Falbe; Manfred Regitz, editado por Eckard Amelingmeier; Stuttgart, Nueva York; Thieme; volumen 5; 10ª edición (1999); palabra clave "punto de ebullición" y las referencias allí citadas.
- 30 Para los propósitos de la presente invención, el aditivo preferiblemente fluido tiene convenientemente una viscosidad dinámica, medida a 25°C y a una velocidad de cizallamiento de 100 Hz, inferior a 10<sup>6</sup> mPas, preferiblemente menor que 10<sup>4</sup> mPas, con especial preferencia menor que 10<sup>3</sup> mPas, convenientemente menor que 10<sup>2</sup> mPas, en particular menor que 10 mPas.
- 35 Por otra parte, la viscosidad dinámica del líquido seco, medida a 25°C y una velocidad de cizallamiento de 100 Hz, es preferiblemente superior a 10<sup>5</sup> mPas, con preferencia superior a 10<sup>6</sup> mPas, con especial preferencia superior a 10<sup>9</sup> mPas, convenientemente mayor que 10<sup>12</sup> mPas, en particular mayor que 10<sup>15</sup> mPas.
- 40 El carbonato de calcio es en el contexto de la presente invención partículas de carbonato de calcio precipitado (PCC).
- 45 La superficie específica del carbonato de calcio es preferiblemente mayor que 3,0 m<sup>2</sup>/g, con preferencia mayor que 5,0 m<sup>2</sup>/g, con especial preferencia mayor que 10,0 m<sup>2</sup>/g, convenientemente mayor que 15,0 m<sup>2</sup>/g, en particular mayor que 17,0 m<sup>2</sup>/g y está dentro del alcance de una realización especialmente preferida de la presente invención en el intervalo de más de 3,0 m<sup>2</sup>/g a 20,0 m<sup>2</sup>/g.
- 50 El volumen de intrusión total del carbonato de calcio es preferiblemente mayor que 1,0 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente mayor que 1,5 cm<sup>3</sup>/g, con especial preferencia mayor que 2,0 cm<sup>3</sup>/g, convenientemente mayor que 2,5 cm<sup>3</sup>/g, en particular mayor que 2,7 cm<sup>3</sup>/g. Se determina preferentemente mediante porosimetría de mercurio, con especial preferencia de acuerdo con la norma DIN 66133, en particular utilizando un Quantachrome Poremasters 60-GT.
- 55 El tamaño de partícula d<sub>50%</sub> del carbonato de calcio es preferiblemente mayor que 0,2 μm, con preferencia mayor que 0,5 μm, en particular de al menos 1,0 μm y está dentro del alcance de una forma de realización especialmente preferida de la presente invención en el intervalo de mayor que 0,2 μm a 2,0 μm.
- Para los propósitos de la presente invención, el tamaño de partícula se determina preferiblemente mediante análisis de sedimentación, utilizando convenientemente el Sedigraph 5100 (Micromeritics GmbH).
- 60 El coeficiente de absorción de aceite del carbonato de calcio es superior a 50 g/100 g de carbonato de calcio, convenientemente de al menos 60 g/100 g de carbonato de calcio, con preferencia muy especial de al menos 70 g/100 g de carbonato de calcio, en particular de al menos 75 g/100 g de carbonato de calcio. Preferentemente se determina el mismo de acuerdo con DIN ISO 787-5: 1995-10.
- 65 La densidad compactada del carbonato de calcio es preferiblemente menor que 1,0 g/ml, preferiblemente menor que 0,8 g/ml, con especial preferencia menor que 0,5 g/ml, convenientemente menor que 0,4 g/ml, en particular como máximo de 0,3 g/ml. La misma se determina preferentemente de acuerdo con la norma DIN ISO 787-11.
- Para los propósitos de la presente invención, incluye el líquido seco preferiblemente carbonato de calcio calcítico. En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la proporción de carbonato de calcio

## ES 2 604 691 T3

5 cristalino, en particular de carbonato de calcio calcítico, es relativamente alta y preferiblemente mayor que 10% en peso, preferiblemente mayor que 25% en peso, convenientemente mayor que 50% en peso, con especial preferencia mayor que 70% en peso, con muy especial preferencia mayor que 80% en peso, en particular mayor que 90% en peso, en cada caso referido al peso total del carbonato de calcio.

Para determinar los componentes cristalinos se ha acreditado muy especialmente la difracción de rayos X con un estándar interno, preferiblemente alúmina, en conjunción con un refinamiento Rietveld.

10 Además, se han acreditado especialmente para los propósitos de la presente invención partículas de carbonato de calcio escalenoédricas, romboédricas y con forma de plaquita, preferiblemente romboédricas y con forma de plaquitas, en particular con forma de plaquitas. Las plaquitas especialmente preferidas tienen entonces una relación entre la longitud de las partículas y el espesor de las partículas mayor que 5:1, preferiblemente mayor que 8:1, en particular mayor que 10:1 y una relación entre la anchura de las partículas y el espesor de las partículas en una proporción superior a 5:1, preferiblemente mayor que 8:1, en particular mayor que 10:1.

15 Para más detalles sobre los términos de la morfología cristalina, remitimos a la literatura técnica, en particular a Römpp-Lexikon Chemie/editor Jürgen Falbe; Manfred Regitz, editado por Eckard Amelingmeier; Stuttgart, Nueva York; Thieme; Volumen 3; 10ª edición (1997); palabra clave "morfología cristalina" y las referencias allí citadas.

20 Las proporciones relativas del líquido seco pueden elegirse libremente en principio. No obstante, se han acreditado especialmente los líquidos secos que respecto a su peso total incluyen

a. 10,0% en peso a 90,0% en peso, preferiblemente 20,0% en peso a 80,0% en peso, con especial preferencia 25,0% en peso a 75,0% en peso, en particular 30,0% en peso a 70,0 por ciento en peso de al menos un aditivo preferiblemente fluido, así como

25 b. 90,0% en peso a 10,0% en peso, preferiblemente 80,0% en peso a 20,0% en peso, con especial preferencia 75,0% en peso a 25,0% en peso, en particular 70,0% en peso a 30,0% en peso de al menos un carbonato de calcio,

30 siendo la suma de las proporciones del aditivo y del carbonato de calcio preferiblemente al menos 75,0% en peso, preferiblemente al menos 90,0% en peso, con especial preferencia al menos 95,0% en peso, convenientemente al menos 99,0% en peso, en particular 100,0% en peso.

35 Para los propósitos de la presente invención, los aditivos particularmente adecuados incluyen los silanos líquidos, los aceites de proceso, los aceleradores, los agentes de reticulación, los plastificantes, los materiales ignífugos y los plásticos líquidos, que opcionalmente pueden contener aditivos adicionales, preferiblemente en cantidades de hasta 25,0% en peso, con especial preferencia en cantidades de hasta 10,0% en peso, en particular en cantidades de hasta 5,0% en peso, en cada caso respecto al peso total del aditivo.

40 La preparación de los líquidos secos puede efectuarse de manera conocida per se mezclando los componentes entre sí. Pero se ha acreditado especialmente un procedimiento en el que

i. se disuelve el aditivo preferiblemente fluido en un disolvente, preferiblemente en un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición inferior a 100°C, en particular en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, éter dietílico, acetona y/o tetrahydrofurano,

45 ii. la solución del paso i se mezcla con el carbonato de calcio, y

iii. el disolvente se elimina, preferiblemente aumentando la temperatura y/o aplicando una depresión.

50 Convenientemente se procura una mezcla íntima de los componentes, en particular antes de que se elimine el disolvente.

En el marco de otra forma de proceder especialmente preferente de la presente invención, se realiza la mezcla de los componentes directamente sin utilizar disolventes u otros aditivos, que tendrían que retirarse de nuevo del producto final. En este contexto se ha comprobado que es muy especialmente ventajoso utilizar mezcladoras calentadores-enfriadoras.

55 Los posibles campos de aplicación del líquido seco de acuerdo con la invención son directamente evidentes al especialista. Es especialmente adecuado para introducir al menos un aditivo preferiblemente fluido en una composición química, en particular en una composición de plástico.

60 Al respecto entra en juego en particular la manipulación relativamente sencilla de los líquidos secos de acuerdo con la invención, que resulta de la capacidad de vertido relativamente sin cohesión, fluyendo libremente, de los líquidos secos, incluso si el aditivo es relativamente cohesivo y compacto y por lo tanto difícil de manejar.

65 La pegajosidad del líquido seco es con preferencia extremadamente baja.

La capacidad de vertido del líquido seco viene determinada preferiblemente por una densidad aparente del líquido seco no comprimido según DIN ISO 697 y EN ISO 60 y es de menos de 0,5 g/cm<sup>3</sup>.

La invención es aplicable por ejemplo en áreas de la industria del plástico. En particular, los polímeros o elastómeros semicristalinos pueden mezclarse con los líquidos secos que sirven de base a la invención durante el procesamiento. Después del procesamiento, el aditivo preferiblemente fluido se difunde hacia fuera del material de soporte y se distribuye en la matriz plástica. Puesto que se difunde muy poco aditivo en la matriz plástica durante el corto tiempo de procesamiento en el estado fundido, pueden evitarse casi por completo reacciones químicas del aditivo con la matriz plástica durante el procesamiento. Esto es por ejemplo una gran ventaja para el proceso de hilado en fusión para producir filamentos de polímero reticulado y fibras huecas de polímero. Una reticulación parcial del polímero antes del proceso de hilado real evita la posibilidad de hilatura en fusión, ya que no es posible la deformación requerida del material en el proceso. Por lo tanto, la reticulación debe realizarse en lo posible sólo después del proceso de hilado propiamente dicho.

Por medio de la activación adecuada del aditivo difundido, tal como por ejemplo mediante la introducción de agua u otros productos químicos, aumento de la temperatura, irradiación UV o irradiación con haz de electrones, pueden desatarse reacciones químicas en la composición química, particularmente entre la matriz plástica y el aditivo. Estas reacciones químicas pueden utilizarse en particular para generar ramificación y reticulación.

Además, mediante el aditivo difundido pueden modificarse las propiedades mecánicas, físicas y químicas de la composición química, en particular de la matriz plástica. Como ejemplos particularmente convenientes de aditivos preferiblemente fluidos para estos efectos, han de citarse plastificantes y estabilizadores líquidos.

A continuación se ilustra la invención mediante varios ejemplos.

Las propiedades de los materiales de carbonato de calcio utilizados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

	PCC 1	PCC 2	PCC 3	PCC 4
Modificación cristalina (difracción rayos X)	Calcita escalenoédrica	Calcita escalenoédrica	Calcita romboédrica	Calcita con forma de plaquita
densidad compactada [g/ml] (DIN EN ISO 787-11)	0,5	0,7	0,3	0,3
superficie específica BET [m <sup>2</sup> /g]	8,7	5,3	34,0	17,2
tamaño de partícula d <sub>50%</sub> [µm] (Sedigraph)	1,0	3,3	0,7	1,0
coeficiente de absorción de aceite [g/100 g de líquido seco]	41	42	60	78
volumen de intrusión total [cm <sup>3</sup> /g] (porosimetría de mercurio) <sup>1</sup>	1,8	1,3	2,5	2,8
<sup>1</sup> : DIN 66133; Quantachrome Porenmasters 60-GT				

Ejemplo 1

Con los materiales de carbonato de calcio mencionados se prepararon los líquidos secos A a D. Como aditivo fluido se utilizó 1,4-butanodiol. 1,2 g 1,4-butanodiol se disolvieron en 5 ml de tetrahidrofurano. 1,2 g de carbonato de calcio se dispersaron entonces en esta solución mediante agitación intensa. El disolvente tetrahidrofurano se evaporó durante 24 horas de almacenamiento a temperatura ambiente. El polvo se secó a continuación durante 15 minutos a 130°C.

Se obtuvieron polvos finamente dispersos, de fácil vertido, con las siguientes características:

Líquido seco A

- Carbonato de calcio: PCC 1
- Volumen aparente comparativamente bajo
- Cantidad comparativamente grande de excedente de 1,4-butanodiol pegajoso
- Valoración general: suficiente

Líquido seco B

## ES 2 604 691 T3

- Carbonato de calcio: PCC 2  
Volumen aparente algo mejor (mayor) que en el líquido seco A  
Algo menos de 1,4 - butanodiol excedente que en el líquido seco A  
Ligeramente menos pegajoso que el líquido seco A  
Valoración general: poco satisfactorio
- líquido seco C
- Carbonato de calcio: PCC 3  
volumen aparente claramente mejor que en el líquido seco B  
casi ningún excedente de 1,4-butanodiol; claramente mejor que en el líquido seco B  
claramente menos pegajoso que el líquido seco B  
Valoración general: casi bueno
- líquido seco D
- Carbonato de calcio: PCC 4  
volumen aparente muy alto; aproximadamente el doble del volumen aparente que con el líquido seco A  
sin excedente de 1,4-butanodiol  
sólo un pegado mínimo de las partículas primarias  
Conclusión: muy buena
- Ejemplo 2
- En un micromezclador se mezclaron los líquidos secos del ejemplo 1 según la siguiente formulación, a 110 °C durante 4 minutos a 50 revoluciones por minuto.
- Formulación:
- 4 g de polímero Lotader 8200, de la firma ARKEMA (terpolímero de etileno (E), acrilato de etilo (EA) y anhídrido maleico (MAH))  
0,096 g de líquido seco  
0,008 g de catalizador (ácido p-toluenosulfónico (monohidrato))
- Los cuatro polvos se pudieron mezclar sin problemas. Con el líquido seco D se obtuvo un polímero completamente blanco (el mejor producto).
- Las mezclas finales se hilaron en un dispositivo de hilado de pistón a 110 °C a una velocidad de extracción de 200 m/min. Después de un temperado a 40 °C durante 10 días se realizó en los filamentos con una extracción en caliente la determinación del contenido en gel. La muestra de hilo tenía un contenido en gel de 47 %. Mediante mediciones ATR-FTIR, pudo comprobarse igualmente la reticulación. Las mediciones reológicas mostraron también claramente una modificación importante de las propiedades mecánicas debido a la reticulación.
- El polímero de partida utilizado tampoco aportó con otros procedimientos de reticulación un mayor contenido en gel. De ello puede concluirse que con la utilización de los líquidos secos se ha logrado la máxima reticulación.
- Ejemplo 3
- Con PCC 4 se preparó un líquido seco E. Como aditivo fluido se utilizó tetraacrilato de ditrimetilpropano (DTMPTA) Ebecryl 140, de la firma Cytec. Se disolvieron 2 g de Ebecryl 140 en 5,5 ml de tetrahidrofurano. 1,2 g de PCC 4 se dispersaron entonces en esta solución mediante agitación intensa. El disolvente tetrahidrofurano se evaporó durante 24 horas de almacenamiento a temperatura ambiente. El polvo se secó a continuación durante 15 minutos a 130 °C. El resultado fue un polvo finamente dividido, que fluía fácilmente.
- En comparación con otros materiales de carbonato de calcio precipitado (PCC1, PCC2, PCC3), el polvo resultante mostró el volumen doble a granel. En consecuencia, el uso de PCC 4 para el líquido seco E conduce a un polvo que tiene un pegado mínimo de las partículas primarias.
- Ejemplo 4
- En un micromezclador se mezcló el líquido seco del ejemplo 3 de acuerdo con la siguiente formulación a 190°C con 80 rpm durante 5 minutos.
- Formulación:
- 3 g de polímero mPE Engage 8200, de la firma Dupont (polietileno- metaloceno con propiedades elastoméricas)  
0,15 g de líquido seco E.

## ES 2 604 691 T3

La mezcla final se hiló en un dispositivo de hilado de pistón a 240°C a una velocidad de extracción de 250 m/min. Las fibras hiladas se irradiaron con una lámpara UV convencional, para activar el reticulador de radiación Ebecryl 140.

5 A continuación se determinó sobre los hilos con una extracción en caliente el contenido en gel. La muestra de hilo tenía un contenido en gel de 64%. También se detectó la reticulación con mediciones reológicas.

10 El polímero de partida utilizado no aportó incluso con otros procedimientos de reticulación un mayor contenido en gel. De ello puede concluirse que con la utilización del líquido seco E se ha logrado una reticulación óptima.

### Ejemplo 5

15 Con PCC4 se preparó un líquido seco F. Se utilizaron como aditivos fluidos feniletileno (estireno) y metacriloxipropiltrimetoxisilano (VMMS). Además, se hubo de llevar el peróxido de benzoilo sólido (BPO) sobre el soporte PCC 4. Se disolvieron 0,36 g de BPO, 1 g de VMMS y 0,12 g de estireno en 7 g de acetona. 1,5 g de PCC4 se dispersaron entonces en esta solución mediante agitación intensa. El disolvente acetona se evaporó almacenándolo durante 24 horas a la temperatura ambiente. El polvo se secó a continuación durante 15 minutos a 130°C. El resultado fue un polvo finamente dividido, que fluía fácilmente.

20 En comparación con otros materiales de carbonato cálcico precipitado (PCC1, PCC2, PCC3), el polvo resultante mostró el volumen doble a granel. En consecuencia, el uso de PCC 4 para el líquido seco F conduce a un polvo con un pegado mínimo de las partículas primarias.

### 25 Ejemplo 6

30 En un micromezclador se mezcló el líquido seco del ejemplo 5 de acuerdo con la siguiente formulación a 215 °C con 75 rpm durante 4 minutos. Tras un almacenamiento durante tres días en baño de agua, se analizó esa muestra con FTIR. Pudo confirmarse así la presencia de enlaces Si-O-Si como prueba de que se había realizado la reticulación del silano.

### Ejemplos 7 y 8

35 Con PCC 4 se prepararon otros dos líquidos secos.

Los agentes de reticulación TAC (isocianurato de triallyl) o DTMPTA y un fotoiniciador (4-clorobenzofenona) se disolvieron o diluyeron en 10 ml de etanol.

40 Después se dispersó PCC4 en esta solución y se agitó intensamente.

Después de 24 h a temperatura ambiente, el disolvente (etanol) se evaporó.

Las formulaciones exactas se resumen en la Tabla 2.

45 Tabla 2

	PCC 4 [g]	TAC [g]	DTMPTA [g]	Fotoiniciador [g]	Etanol [g]
líquido seco G	2 g	0,5		0,5	10
líquido seco H	2 g		0,5	0,5	10

### Ejemplos 9 a 13

50 En el micromezclador (130°C, 5 min después de la fusión, 80 min<sup>-1</sup>) se fabricaron mezclas de los líquidos secos y de muestras comparativas con el polietileno de metaloceno. Las composiciones exactas de las muestras examinadas se resumen en la Tabla 3.

55 Tabla 3

Ejemplo	mPE [g]	TAC [g]	DTMPTA[g]	Líquido seco G [g]	Líquido seco H[g]	fotoiniciador [g]
9	3,5					
10	3,5	0,07				0,07
11	3,5		0,07			0,07
12	3,5			0,42		
13	3,5				0,42	

## ES 2 604 691 T3

Las muestras se prensaron para formar películas y se irradiaron con una lámpara de UV durante 5 minutos cada una.

- 5 Con las cinco muestras se realizaron ensayos reológicos a 120 °C, los cuales muestran una clara reticulación de las muestras con fotoiniciador. Los resultados observados se resumen en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4

Módulo de almacenamiento $G'$ de las muestras de polímero reticulado a 120°C en función de la frecuencia $\omega$					
$\omega$ [rad/s]	Ejemplo 9 [Pa]	Ejemplo 10 [Pa]	Ejemplo 11 [Pa]	Ejemplo 12 [Pa]	Ejemplo 13 [Pa]
0,1	16736	26698	31400	28629	43091
0,15849	16051	23733	28735	26338	38459
0,25119	15214	20899	26332	23917	33880
0,39811	14389	18426	23869	21568	29713
0,63096	13533	16368	21207	19376	25935
1	12606	14534	18777	17277	22572
1,5849	11638	12931	16582	15296	19583
2,5119	10624	11434	14515	13431	16849
3,9811	9550,4	9986,9	12561	11669	14378
6,3096	8451,1	8618,7	10734	10023	12064
10	7335,7	7313,5	9045,9	8491,3	9750,3
15,849	6229,4	6047,1	7492,1	7061,7	7703,2
25,119	5150,1	4774,6	6050,8	5692,4	5880
39,811	4105,5	3458,4	4757,9	4401,3	4351,8
63,096	3113,7	2299,6	3628	3092,9	2906,7
100	2147,8	1315,4	2613,6	1626,6	1625,2

10

Tabla 5

$\tan \delta = G''/G'$ de las muestras de polímero reticulado a 120 °C en función de la frecuencia $\omega$					
$\omega$ [rad/s]	Ejemplo 9 [Pa]	Ejemplo 10 [Pa]	Ejemplo 11 [Pa]	Ejemplo 12 [Pa]	Ejemplo 13 [Pa]
0,1	8,6632	1,8407	2,2605	2,3804	1,7619
0,15849	6,4293	1,9459	2,3248	2,4576	1,8333
0,25119	5,4446	2,0749	2,3249	2,4388	1,8564
0,39811	4,6082	2,1226	2,2205	2,3644	1,841
0,63096	3,9051	2,1268	2,1427	2,2623	1,8
1	3,349	2,098	2,0358	2,1495	1,7522
1,5849	2,8975	2,041	1,9292	2,0291	1,6951
2,5119	2,5341	1,9429	1,8109	1,8951	1,6209
3,9811	2,2153	1,8145	1,6741	1,748	1,5241
6,3096	1,9195	1,6545	1,5274	1,5855	1,4053
10	1,6475	1,477	1,3673	1,4143	1,2676
15,849	1,3986	1,2867	1,2008	1,2369	1,1183
25,119	1,1688	1,0958	1,0302	1,0542	0,9638
39,811	0,95267	0,9009	0,856	0,86933	0,80643
63,096	0,74059	0,70597	0,67379	0,68005	0,63821
100	0,52136	0,50172	0,47499	0,47626	0,45385

- 15 Los líquidos secos fabricados son muy adecuados para crear muestras para la reticulación UV.

No hay diferencia significativa entre las muestras en las que los reactivos se mezclan directamente y las muestras en las que los reactivos se han utilizado como líquido seco.

- 20 Ejemplo 14

Con PCC 4 se preparó un líquido seco I. Como aditivo fluido se utilizó DTMPPTA Ebecryl 140, de la firma Cytec. Adicionalmente se utilizó el fotoiniciador 4-clorobenzofenona, que está presente a temperatura ambiente como sólido. Se disolvieron 1 g de Ebecryl 140 y 1 g de 4 - clorobenzofenona en 6 ml de etanol. Después se dispersaron 2 g de PCC4 en esta solución mediante agitación intensa. El disolvente etanol se evaporó mediante 24 horas de almacenamiento a temperatura ambiente. El resultado fue un polvo finamente dividido, que fluía fácilmente.

- 25

En comparación con otros materiales de carbonato cálcico precipitado (PCC1, PCC2, PCC3), el polvo resultante mostró el volumen doble a granel. En consecuencia, el uso de PCC 4 para el líquido seco I conduce a un polvo que tiene un pegado mínimo de las partículas primarias.

30

Ejemplo 15

5 En un micromezclador se mezcló el líquido seco I de acuerdo con la siguiente formulación a 130 °C con 70 rpm durante 4 minutos.

Formulación:

10 3 g de polímero mPE Engage 8200, de la firma Dupont DOW  
0,24 g de líquido seco I

15 La mezcla final se hiló en un dispositivo de hilado de pistón a 240 °C a una velocidad de extracción de 250 m/min. Los filamentos hilados se irradiaron con una lámpara UV convencional, para activar la reticulación. A continuación se determinó en los hilos con una extracción en caliente el contenido en gel. La muestra de hilo tenía un contenido en gel de 64%. También se detectó la reticulación con mediciones reológicas. El polímero de partida utilizado tampoco aportó con otros métodos de reticulación un mayor contenido en gel. De esto se puede concluir que con la utilización del líquido seco I se ha alcanzado una reticulación óptima.

## REIVINDICACIONES

1. Líquido seco (dry liquid) que incluye
  - 5 a. al menos un aditivo con un peso molecular superior a 20 g/mol, una temperatura de fusión inferior a 500 °C y un punto de ebullición, medido a 101325 Pa, superior a 100 °C, así como
  - b. al menos un carbonato de calcio como material de soporte,

en el que el carbonato de calcio es un carbonato de calcio precipitado,  
**caracterizado porque** el carbonato de calcio tiene un coeficiente de absorción de aceite según DIN ISO 787-5; 1995-10 mayor que 50g/100g de carbonato de calcio.
2. Líquido seco según la reivindicación 1,  
**caracterizado porque** el aditivo tiene un peso molecular superior a 75 g/mol, así como un punto de ebullición, medido a 101325 Pa, mayor que 150 °C.
3. Líquido seco según la reivindicación 1 ó 2,  
**caracterizado porque** el aditivo tiene una viscosidad dinámica, medida a 25 °C y a una velocidad de cizallamiento de 100 Hz, inferior a 10<sup>6</sup> mPas.
4. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el carbonato de calcio tiene una superficie específica (BET) mayor que 3,0 m<sup>2</sup>/g.
5. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el carbonato de calcio tiene un volumen de intrusión total según DIN 66133 mayor que 1,0 cm<sup>3</sup>/g.
6. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula d<sub>50%</sub> (mediante análisis de sedimentación) mayor que 0,2 µm.
7. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el carbonato de calcio tiene un coeficiente de absorción de aceite superior a 60 g/100 g de carbonato de calcio.
8. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el carbonato de calcio tiene una densidad compactada según DIN ISO 787-11 inferior a 1,0 g/ml.
9. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el mismo contiene carbonato de calcio calcítico.
10. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el mismo incluye carbonato de calcio con forma de plaquitas.
11. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el mismo incluye, respecto a su peso total
  - 50 a. 10,0% en peso a 90,0% en peso de al menos un aditivo, así como
  - b. 90,0% en peso a 10,0% en peso de al menos un carbonato de calcio.
12. Líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque** el mismo incluye al menos un silano líquido, aceite de proceso, acelerador, agente de reticulación, plastificante, material ignífugo y/o al menos un plástico líquido como aditivo.
13. Procedimiento para fabricar un líquido seco según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizado porque**
  - 60 i. se disuelve el aditivo en un disolvente,
  - ii. la solución del paso i. se mezcla con el carbonato de calcio, y
  - iii. se elimina el disolvente.
14. Procedimiento para fabricar un líquido seco según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12,  
**caracterizado porque** se mezclan los componentes directamente sin utilizar disolventes u otros aditivos, que han de retirarse de nuevo del producto final.
15. Procedimiento según la reivindicación 14,  
**caracterizado porque** los componentes se tratan en una mezcladora calentadora-enfriadora.

16. Utilización de un líquido seco según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, para introducir al menos un aditivo en una composición química.