

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 296**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2000 E 15186137 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 3006487**

54 Título: **Composición polimérica fluida**

30 Prioridad:

17.08.1999 US 375856

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

13.12.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**MCMICHAEL, JAMES W.;
MONTANYE, JEFFREY R.;
BUNGE, FRIEDHELM y
DHODAPKAR, SHRIKANT V.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 296 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

Composición polimérica fluida

La presente invención se refiere a una composición polimérica fluida y procedimiento para su preparación. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición polimérica fluida y a un agente antibloqueo y procedimientos para producir esta composición.

Con frecuencia, muchos polímeros se preparan mediante una polimerización de una mezcla de monómeros en, por ejemplo, un procedimiento en disolución o en emulsión. El producto de la polimerización se puede luego recuperar de una forma adecuada para su posterior manipulación y fabricación de partes. Esta operación de recuperación produce materiales en forma de partículas, copos o polvos. Lamentablemente, muchos materiales tienen una tendencia a pegarse entre sí, es decir, a formar un bloque, aglomerado o torta, y/o a adherirse al equipo de procesamiento. Los factores tales como temperatura, tiempo de almacenamiento y/o compresión a menudo facilitan, contribuyen, o exacerban la adherencia antes mencionada. Por lo tanto, los materiales poliméricos a menudo no son sustancialmente fluidos.

Si las partículas poliméricas no son fluidas, como consecuencia presentan algunos problemas. Un problema es que las partículas pueden ser difíciles de empaquetar, transportar e incorporar en artículos posteriores debido a que la fluidez reducida impide la distribución uniforme de dichas partículas. Otro problema radica en la tendencia de las partículas a adherirse al equipo de fabricación y procesamiento, por ejemplo, pantallas, secadores, medidores, equipo de extrusión y otra maquinaria de fabricación. Por lo tanto, la producción es con frecuencia obstaculizada debido a que el equipo debe ser limpiado periódicamente para retirar las partículas aglomeradas.

Una manera en la que se ha reducido la tendencia a la formación de torta en los polímeros es mezclando sílice finamente dividida o sílice ahumada con las partículas poliméricas. Lamentablemente, pese a que se puede reducir la tendencia a la formación de torta de las partículas poliméricas, la sílice es un sólido de baja densidad aparente y tiende a hacer el entorno laboral desagradable debido al polvo de sílice.

El documento JP 60-001229 describe un método que comprende formar al menos una capa sobre las superficies de partículas de poliolefina, y moldear en estado fundido las partículas de poliolefina resultantes.

El documento GB 1 374 709 describe un método para evitar la aglomeración de partículas de caucho presenten en una masa de reacción que comprende al menos un copolímero olefínico de caucho. Con el fin de reducir el polvo asociado con la sílice finamente dividida o ahumada, la patente de EE.UU. n° 5.366.645 sugiere que una sílice porosa y amorfa se embeba en un aceite líquido y se emplee con polímeros. Lamentablemente, las sílices porosas y amorfas requeridas para esta composición son relativamente costosas y es difícil trabajar con ellas.

Por todos los motivos anteriores, sería deseable descubrir una composición de partículas poliméricas nueva, que sea sustancialmente fluida y esté relativamente libre de polvo. Sería además deseable, si esta composición empleara componentes fácilmente disponibles y que no sea difícil trabajar con ellos. Sería aún más deseable, descubrir un procedimiento para preparar fácilmente esta composición. En la presente memoria se describe un proceso que comprende poner en contacto partículas poliméricas que tienen una temperatura de penetración a un milímetro de menos de 75°C según se determina mediante análisis termomecánico o una resistencia a la fluencia no confinada mayor que 73 kilogramos por metro cuadrado (15 libras por pie cuadrado) con una cantidad eficaz de: (a) un agente anti-bloqueo; y (b) un agente aglutinante capaz de unir el agente anti-bloqueo a las partículas poliméricas, en donde el polímero comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina, en donde la alfa-olefina tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y en donde el agente aglutinante se rocía directamente sobre las partículas poliméricas.

Además en la presente memoria se describe un proceso que comprende: poner en contacto partículas poliméricas que tienen una temperatura de penetración de un milímetro inferior a 75°C, como se determinó mediante análisis termomecánico o una resistencia a la fluencia no confinada superior a 73 kilogramos por metro cuadrado (15 libras por pie cuadrado); con una cantidad eficaz de: (a) un agente anti-bloqueo y (b) un agente aglutinante capaz de aglutinar el agente antibloqueo con las partículas poliméricas en donde, el polímero comprende un copolímero de etileno y alfa-olefina, en donde la alfa-olefina tiene de 3 a 8 átomos de carbono y en donde el agente aglutinante y el agente anti-bloqueo se ponen en contacto simultáneamente con las partículas poliméricas.

La Fig. 1, es una vista transversal de ESI a 1000X (Muestra 18 del Ejemplo 4) con 1.500 ppm de talco unido térmicamente al mismo.

La Fig. 2, es una vista transversal muy aumentada de ESI a 2500X (Muestra 18 del Ejemplo 4) con 1.500 ppm de talco unido térmicamente al mismo.

La Fig. 3, es una vista del pelet de ESI revestido con talco, usando un aglutinante de siloxano a 20X aumentos (Muestra 1 del Ejemplo 1 (Tabla 1)) con 9.000 ppm de talco y 2.000 ppm de siloxano.

La Fig. 4, es una vista global del pelet de ESI (Muestra 18 del Ejemplo 4) a 20X aumentos con 1.500 ppm de talco unido térmicamente al mismo.

I. Definiciones

Todas las referencias citadas en la presente memoria con respecto a elementos o metales pertenecientes a un Grupo determinado se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y registrada por CRC Press, Inc., 1989. Cualquier referencia al Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos según se refleje en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos.

Como se usa en la presente memoria "partícula polimérica" significa un grupo de moléculas poliméricas que están destinadas a asociarse unas con otras. Una partícula polimérica típica es un polvo, copo, pelet o gránulo en forma sustancialmente plaquetaria, esférica, cilíndrica o de barra. Cuando está en forma de pelet o gránulo, el tamaño del pelet o gránulo es generalmente no muy pequeño como para ser un polvo y no muy grande como para que los pelets o gránulos no se puedan procesar en un equipo convencional de cinta transportadora bajo aire y extrusión. Aunque el área transversal puede variar dependiendo del polímero, preferiblemente, el área transversal de una partícula polimérica empleada en la presente invención es de $1,93 \times 10^{-2}$ centímetros cuadrados (3×10^{-3} pulgadas cuadradas) a 1,29 centímetros cuadrados (0,2 pulgadas cuadradas), es decir de 0,15875 cm (1/16 de pulgada) a 1,27 cm (1/2 pulgada) de diámetro si la sección transversal es, por ejemplo, circular. Preferiblemente, las partículas incluyen las que tienen una área transversal de $6,45 \times 10^{-2}$ 29 centímetros cuadrados (0,01 pulgadas cuadradas) a 0,322 29 centímetros cuadrados (0,05 pulgadas cuadradas), es decir, de 0,3175 cm (0,125 pulgadas) a 0,9525cm (0,375 pulgadas) de diámetro si, por ejemplo, la sección transversal es circular. Lo más preferido, son partículas de 0,25 cm a 0,3 cm de diámetro.

El término "composición," como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como, los productos formados por la reacción o la descomposición de los materiales que comprenden la composición.

El término "interpolímero" como se usa en la presente memoria, significa un polímero en donde al menos dos monómeros diferentes son polimerizados para formar un interpolímero.

La expresión "derivado de" como se usa en la presente memoria, significa realizado o mezclado a partir de materiales específicos, pero no necesariamente compuesto de una mezcla simple de estos materiales. Las composiciones "derivadas de" materiales específicos pueden ser mezclas simples de materiales originales, y también pueden incluir los productos de reacción de esos materiales, o incluso pueden estar completamente compuestos de productos de reacción o descomposición de los materiales originales. Como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente aleatorio" en el interpolímero sustancialmente aleatorio resultante de polimerizar uno o más monómeros de alfa-polioléfinas y uno o más monómeros aromáticos de vinilideno y opcionalmente con otro u otros monómeros etílicamente insaturados polimerizables, preferiblemente significa que la distribución de los monómeros de dicho interpolímero se puede describir por el modelo estadístico Bernoulli o por un modelo estadístico Markovian de primer y segundo orden, como lo describe J. c. Randall in POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York, 1977, pp. 71-78. Preferiblemente, el interpolímero sustancialmente aleatorio resultante de polimerizar uno o más monómeros de alfa-olefina y uno o más monómeros aromáticos de vinilideno, y opcionalmente, con otro u otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, que no contengan más de 15 por ciento de la cantidad total de monómero aromático de vinilideno en bloques de monómero aromático de vinilideno de más de 3 unidades. Más preferiblemente, el interpolímero no se caracteriza por un alto grado, tanto de isotacticidad como de sindiotacticidad. Esto significa que en el espectro de RMN de carbono ¹³ del interpolímero sustancialmente aleatorio las áreas del pico correspondientes a los carbonos de metileno y metino, de la cadena principal, que representan bien secuencias de diadas meso o secuencias de diadas racémicas no deberían exceder de 75 por ciento del área del pico total de los carbonos de metileno y metino de la cadena principal.

La expresión "revestimiento físico" como se usa en la presente memoria, significa que un revestimiento del agente está en contacto físico con una parte sustancial, por ejemplo, superior a 50 por ciento, preferiblemente superior a 75 por ciento, de la superficie de la partícula polimérica y el agente preferiblemente no se hace reaccionar con el polímero, es decir, no tiene lugar ninguna reacción de reticulación de superficie covalente sustancial.

La expresión "adhiere mecánicamente" como se usa en la presente memoria, significa unido físicamente a través de medios adhesivos, tal como una partícula incrustada en la superficie de otra partícula. En esta invención, el agente antibloqueo se incrusta en una partícula polimérica y de este modo se adhiere.

Cualesquiera valores numéricos referidos en la presente memoria, incluyen todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si se establece que la cantidad de un componente o un valor de una variable de procedimiento tal como, por ejemplo, temperatura, presión, y tiempo es, por ejemplo, de 1 a 90, preferiblemente de 20 a 80, más preferiblemente de 30 a 70, se pretende que los valores tales como de 15 a 85, de 22 a 68, de 43 a 51, y de 30 a 32 se enumeren expresamente en esta especificación. Para los valores que sean inferiores a uno, una unidad que sea 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 se considera apropiada. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente y se tiene que considerar que todas las

combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se indican expresamente en esta solicitud de una manera similar.

II. Materiales poliméricos

Los materiales poliméricos que son útiles en la presente invención, son los basados en polímeros que tienen una tendencia al bloqueo, es decir, a la formación de agregado o torta. Los polímeros típicos que presentan esa tendencia y son útiles en la presente invención, tienen una de las siguientes dos características o ambas características cuando el polímero está sin modificar, es decir, que el polímero no está mezclado con una carga o un agente antibloqueo.

1) una temperatura de penetración de un milímetro inferior a aproximadamente 75, preferiblemente inferior a aproximadamente 65, y más preferiblemente inferior a aproximadamente 60°C, como se determinó mediante análisis termomecánico (TMA); o

2) una resistencia a la fluencia no confinada superior a 73 kilogramos por metro cuadrado (15 libras por pie cuadrado).

Como se usa en la presente memoria, el TMA se mide según el siguiente ensayo:

A. Ensayo termomecánico

La temperatura de servicio más elevada se determinó mediante análisis termomecánico (Perkin Elmer TMA 7 Series) escaneado a 5°C/min y a una carga de un Newton y definido como el punto en el que la sonda penetra 1 mm en la muestra.

La expresión "resistencia a la fluencia no confinada" como se usa en la presente memoria, se mide según el siguiente ensayo:

B. Resistencia a la fluencia no confinada

El siguiente ensayo es un ensayo modificado del ensayo de resistencia a la fluencia descrito por Andrew W. Jenike, en "Storage and Flow of Solids", n° de boletín 123 de la Utah Engineering Experiments Station 1964 y el ensayo de compresión uniaxial descrito por William en Powder Technology, 4, 1970/71, pp. 328-337. El ensayo se puede llevar a cabo cargando primero el material polimérico a someter a ensayo, en un cilindro de acero dividido con un diámetro de 5 centímetros (dos pulgadas) y una altura de 10 centímetros (cuatro pulgadas). El material se somete a una presión de consolidación de 1.289 kg/m² (264 libras por pie cuadrado) durante tres días a una temperatura de 37°C a una humedad controlada, es decir, humedad relativa. Después de la consolidación, el cilindro polimérico resultante, compuesto por partículas individuales, se comprime entre dos platos paralelos orientados en la parte superior e inferior del cilindro a una velocidad de 1 milímetro por minuto en condiciones ambientales. La fuerza compresiva requerida para lograr el fallo, es decir, el quiebre, del cilindro compuesto por partículas individuales corresponde a la resistencia a la fluencia no confinada del material en masa para las condiciones de ensayo respectivas.

Los polímeros útiles en la presente invención, además de las características de TMA y/o resistencia a la fluencia descritas previamente, suelen tener un bajo nivel de cristalinidad y/o son amorfos. Estos polímeros a menudo se ejemplifican mediante rasgos tales como bajo módulo, es decir, por debajo de 345 MPa (50.000 psi) medido a 25°C, temperaturas de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente, y/o una naturaleza pegajosa.

Un polímero que es particularmente útil en la presente invención es un interpolímero sustancialmente aleatorio que comprende

a) unidades poliméricas derivadas de

i) al menos un monómero aromático de vinilideno o vinilo, o

ii) una combinación de al menos un monómero aromático de vinilideno o vinilo y al menos un monómero de vinilideno o vinilo alifático o cicloalifático estéricamente impedido; y

b) unidades poliméricas derivadas de al menos un

i) etileno; o

ii) α -olefina C₃₋₂₀.

Otros polímeros que son útiles en la presente invención incluyen los que comprenden etileno tal como copolímeros de etileno y alfa-olefina. Las alfa-olefinas preferibles son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, y 1-octeno.

Incluso otros polímeros que son útiles en la presente invención incluyen polímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y co-polímeros en bloque estirenicos tales como estireno-butadieno y estireno-butadieno-estireno, así como

polímero de cloruro de polivinilo plastificado (PVC), homopolímeros y copolímeros de propileno, elastómeros sin vulcanizar tales como EPDM y EBDM.

También, dentro del alcance de la invención están las composiciones mezcladas. Cualesquiera dos o más polímeros se pueden mezclar entre sí, siempre que se desee que las partículas poliméricas de la mezcla sean sustancialmente fluidas y estén relativamente libres de polvo. Por regla general, las mezclas útiles en la presente invención presentan un TMA, una resistencia a la fluencia no confinada, y/u otras características descritas antes. Una mezcla particularmente preferible comprende el interpolímero sustancialmente aleatorio descrito anteriormente y hasta 50 por ciento de al menos un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros y copolímeros de poliestireno, polietileno, y polopropileno.

Los tipos de mezcla que son útiles en las composiciones descritas en la presente memoria incluyen mezclas mecánicas, en las que los polímeros se mezclan a temperaturas superiores a la T_g o T_m de los polímeros amorfos o cristalinos, respectivamente. También, se incluyen mezclas mecanoquímicas en las que los polímeros se mezclan a velocidades de cizalla lo suficientemente altas como para causar degradación. Cuando se usan las mezclas mecanoquímicas, se debe de tener cuidado en controlar la combinación de radicales libres resultantes que forman mezclas complejas que incluyen composiciones de injerto o de bloque. Las mezclas moldeadas en disolución y las muestras de látex también son útiles según la presente invención; como lo son una variedad de mezclas de redes poliméricas interpenetrantes.

Las mezclas poliméricas se pueden preparar mediante cualquier operación convencional de formación de compuesto tal como, por ejemplo, extrusoras de un solo husillo o de doble husillo, mezcladores Banbury, mezcladores Brabender, mezcladores continuos Farrel, y molinos de dos rodillos. El orden de mezclamiento y la forma de los componentes de mezcla a ser mezclados no es crítica; sino que más bien, puede variar dependiendo de los requisitos o necesidades particulares del formador de compuesto individual. Las temperaturas de mezclamiento son preferiblemente de tal modo que se obtenga una mezcla íntima de los componentes. Las temperaturas típicas están por encima de los puntos de reblandecimiento o de fusión de al menos uno de los componentes, y más preferiblemente por encima de los puntos de reblandecimiento o de fusión de todos los componentes.

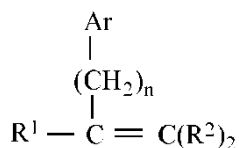
C. Polímeros preferidos y procesos para preparar tales polímeros

Los polímeros particularmente preferidos de la presente invención incluyen interpolímeros derivados de monómeros de α -olefina y monómeros de vinilo o vinilideno. Idealmente, los interpolímeros son al menos co-monómeros, con los constituyentes de los comonómeros distribuidos sustancialmente aleatoriamente para formar un interpolímero sustancialmente aleatorio. También la presente invención contempla específicamente interpolímeros sustancialmente aleatorios obtenidos mediante la polimerización de más de dos especies monoméricas. Los monómeros que se polimerizan para formar los interpolímeros de las composiciones descritas pueden permanecer sustancialmente intactos durante el proceso de polimerización, o pueden ser sustancialmente transformados o inter-reaccionar durante el proceso de polimerización.

Los monómeros que son aceptables para uso en los interpolímeros de la presente invención incluyen, por ejemplo, etileno y cualquier α -olefina y cualquier monómero de vinilo o vinilideno. Los monómeros adecuados incluyen, por ejemplo, etileno y α -olefinas que contienen de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 12, más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Particularmente adecuados son etileno y una o más alfa-olefinas seleccionadas entre propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Estas alfa-olefinas no contienen un resto aromático.

Ejemplos de monómeros de vinilo o vinilideno utilizables incluyen monómeros de vinilo o vinilideno aromáticos, monómeros cicloalifáticos y cualquier monómero de vinilo o vinilideno estéricamente impedido. Los interpolímeros de la presente invención pueden también incluir uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados adicionales.

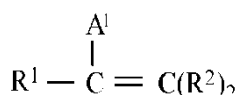
Los monómeros aromáticos de vinilo o vinilideno adecuados que se pueden emplear para preparar los interpolímeros, incluyen, por ejemplo, los representados mediante la siguiente fórmula:



en donde R^1 se selecciona del grupo de radicales que consisten en hidrógeno y radicales alquílicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo; cada R^2 se selecciona independientemente del grupo de radicales que consisten en hidrógeno y radicales alquílicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo; Ar es un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halo, alquilo- C_{1-4} , y haloalquilo- C_{1-4} ; y n tiene un valor de cero a 4, preferiblemente de cero a 2, lo más preferiblemente cero. Los monómeros aromáticos de vinilo o vinilideno

ilustrativos incluyen estireno, vinil tolueno, α -metilestireno, t-butilestireno, cloroestireno, que incluyen todos los isómeros de estos compuestos. Tales monómeros particularmente adecuados incluyen estireno alquilo inferior o sustituidos halogenados de los mismos. Los monómeros preferidos incluyen estireno, α -metilestireno, los derivados de estireno sustituidos con alquil-(C₁-C₄) inferior o anillos de fenilo, tales como, por ejemplo, orto-, meta-, y para-metilestireno, los estirenos de anillo halogenados, para-vinil tolueno o mezclas de los mismos. Un monómero de vinilo aromático preferido es estireno.

Por el término "compuestos de vinilo o vinilideno alifáticos o cicloalifáticos estéricamente impedidos", se indican monómeros de vinilo o vinilideno polimerizables por adición que corresponden a la fórmula:



en donde A¹ es sustituyente estéricamente voluminoso alifático o cicloalifático de hasta 20 átomos de carbono, R¹ se selecciona del grupo de radicales que consisten en hidrógeno y radicales alquílicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo; cada R² se selecciona independientemente del grupo de radicales que consisten en hidrógeno y radicales alquílicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo; o alternatively R¹ y A¹ forman juntos un sistema de anillo. Los compuestos de vinilo o vinilideno alifáticos o cicloalifáticos son monómeros en los que uno de los átomos de carbono que llevan la insaturación etilénica está sustituido de forma terciaria o cuaternaria. Ejemplos de tales sustituyentes incluyen grupos alifáticos cíclicos tales como ciclohexilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, o derivados de los mismos sustituidos con anillo alquílico o arílico, terc-butilo, y norbornilo. Los compuestos de vinilo o vinilideno cicloalifáticos o alifáticos más preferidos son los diversos derivados isoméricos de ciclohexeno sustituidos con anillo vinílico y ciclohexenos sustituidos, y 5-etiliden-2-norborneno. Especialmente adecuados son 1-, 3-, y 4-vinilciclohexeno y 5-etiliden-2-norborneno. Las α -olefinas simples lineales o ramificadas que incluyen por ejemplo, α -olefinas que contienen de 3 a 20 átomos de carbono tales como propileno, buteno-1, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno no son ejemplos de compuestos de vinilo o vinilideno alifáticos o cicloalifáticos estéricamente impedidos.

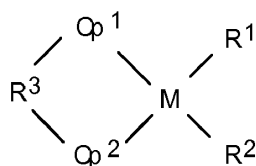
Otro(s) monómero(s) polimerizables etilénicamente insaturados incluyen norborneno y norbornenos sustituidos con alquilo C₁₋₁₀ o arilo C₆₋₁₀, siendo un interpolímero ilustrativo etileno/estireno/norborneno.

Los interpolímeros sustancialmente aleatorios más preferidos son interpolímeros de etileno/estireno, etileno/propileno/estireno, etileno/estireno/norborneno, y etileno/propileno/estireno/norborneno.

Los interpolímeros sustancialmente aleatorios incluyen interpolímeros pseudoaleatorios como se describe en la solicitud de patente europea EP-A-0.416.815 de James C. Stevens et al., y en la patente de EE.UU. n° 5.703.187 de Francis J. Timmers. Los interpolímeros sustancialmente aleatorios se pueden preparar polimerizando una mezcla de monómeros polimerizables, en presencia de uno o más catalizadores metalocenos o de geometría constreñida en combinación con diversos cocatalizadores. Las condiciones de funcionamiento preferidas para estas reacciones de polimerización son presiones desde la atmosférica (101 kPa) hasta 3.000 atmósferas (303MPa) y temperaturas de -30°C a 200°C. Las polimerizaciones y la retirada de monómero sin reaccionar a temperaturas superiores a la temperatura de autopolimerización de los monómeros respectivos, puede resultar en la formación de algunas cantidades de productos de la polimerización de homopolímeros resultantes de la polimerización por radicales libres.

Ejemplos de catalizadores y métodos adecuados para preparar los interpolímeros sustancialmente aleatorios se describen en la solicitud de patente de EE.UU. con n° de serie 702.475 admitida a trámite el 20 de mayo de 1991 (la solicitud de patente europea EP-A-514.828); así como en las patentes de EE.UU.: 5.055.438; 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.189.192; 5.321.106; 5.347.024; 5.350.723; 5.374.696; 5.399.635; 5.470.993; 5.703.187; y 5.721.185.

Los interpolímeros de alfa-olefina/vinilo aromático sustancialmente aleatorios también se pueden preparar mediante los métodos descritos en la patente japonesa JP 07/278230 que emplean compuestos que se muestran en la fórmula general



en donde Cp¹ y Cp² son grupos ciclopentadienilo, grupos indenilo, grupos fluorenilo, o sustituyentes de los mismos, independientemente unos de otros; R¹ y R² son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarbonados con números de carbonos de 1-12, grupos alcoxilo, o grupos ariloxilo, independientemente unos de otros; M es un metal del grupo IV, preferiblemente Zr o Hf, lo más preferiblemente Zr; y R³ es un grupo alquileo o grupo silanodiilo usado para reticular Cp¹ y Cp².

Los interpolímeros de α -olefina/vinilo aromático sustancialmente aleatorios, también se pueden preparar mediante los métodos descritos por John G. Bradfute et al. (W. R. Grace & Co.) en la patente internacional WO 95/32095; de R. B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.) en la patente internacional WO 94/00500; y en *Plastics Technology*, p. 25 (Septiembre de 1992).

También son adecuados los interpolímeros sustancialmente aleatorios que comprenden al menos una tetrada de alfa-olefina/vinilo aromático/vinilo aromático/alfa-olefina descritos en la solicitud de patente de EE.UU. nº 08/708.869 admitida a trámite el 4 de septiembre de 1996 y la patente internacional WO 98/09999 ambas de Francis J. Timmers et al. Estos interpolímeros contienen señales adicionales en su espectro de RMN de carbono -13 con intensidades superiores a tres veces el ruido de pico a pico. Estas señales aparecen en el intervalo de desplazamiento químico 43,70 - 44,25 ppm y 38,0 - 38,5 ppm. Específicamente, los picos principales se observan a 44,1, 43,9, y 38,2 ppm. Un experimento por RMN de ensayo de protones, indica que las señales en la región de desplazamiento químico de 43,70 - 44,25 ppm son carbonos de metino y las señales en la región de 38,0 - 38,5 ppm son carbonos de metileno.

Se han descrito en la bibliografía otros métodos de preparación para los interpolímeros usados en la presente invención. Longo y Grassi (*Makromol. Chem.*, Volumen 191, páginas 2387 a 2396 [1990]) y D'Anniello et al. (*Journal of Applied Polymer Science*, Volumen 58, páginas 1701-1706 [1995]) refieren el uso de un sistema catalítico basado en metilaluminoxano (MAO) y tricloruro de ciclopentadieniltitanio (CpTiCl_3) para preparar un copolímero de etileno y estireno. Xu y Lin (*Polymer Preprints*, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) Volumen 35, páginas 686,687 [1994]) han referido la copolimerización usando un catalizador de $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ para dar copolímeros aleatorios de estireno y propileno. Lu et al (*Journal of Applied Polymer Science*, Volumen 53, páginas 1453 a 1460 [1994]) han descrito la copolimerización de etileno y estireno usando un catalizador de $\text{TiCl}_4/\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{Et})_3$. Sernetz y Mulhaupt, (*Macromol. Chem. Phys.*, v. 197, pp. 1071-1083, 1997) han descrito la influencia de las condiciones de polimerización en la copolimerización de estireno con etileno usando catalizadores de Ziegler-Natta de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-terc-butil})\text{TiCl}_2/\text{metilaluminoxano}$. Se han descrito copolímeros de etileno y estireno producidos mediante catalizadores de metaloceno puenteados por Arai, Toshiaki y Suzuki (*Polymer Preprints*, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) Volumen 38, páginas 349, 350 [1997]) y en la patente de EE.UU. nº 5.652.315, otorgada a Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. La fabricación de interpolímeros de monómeros de alfa-olefina/vinilo aromático tales como propileno/estireno y buteno/estireno, se describe en la patente de EE.UU. nº 5.244.996, otorgada a Mitsui Petrochemical Industries Ltd o la patente de EE.UU. nº 5.652.315 también otorgada a Mitsui Petrochemical Industries Ltd o como se describe en la solicitud de patente alemana DE 197 11 339 A1 y en la patente de EE.UU. nº 5.883.213 a Denki Kagaku Kogyo KK. También, pese a tener una alta isotacticidad, y en consecuencia que no sean lo suficientemente aleatorios, los copolímeros aleatorios de etileno y estireno como se describen en *Polymer Preprints* Vol 39, nº 1, marzo de 1998 por Toru Aria et al., también se pueden emplear como componentes de mezclas para las espumas de la presente invención.

Mientras que se preparan los interpolímeros sustancialmente aleatorios, se puede formar una cantidad de homopolímero aromático de vinilo o de vinilideno, atáctico, debido a la homopolimerización del monómero aromático de vinilo a temperaturas elevadas. La presencia de homopolímeros aromático de vinilo en general no es perjudicial para los propósitos de la presente invención y puede ser tolerada. El homopolímero aromático de vinilo se puede separar del interpolímero, si se desea, mediante técnicas de extracción tales como la precipitación selectiva de la solución con un no disolvente para, bien el interpolímero o el homopolímero aromático de vinilo. Para el propósito de la presente invención se prefiere que esté presente no más de 30 por ciento en peso, preferiblemente menos de 20 por ciento en peso basado en el peso total de los interpolímeros de homopolímero aromático de vinilo atáctico.

El peso molecular medio en número (M_n) de los polímeros e interpolímeros es usualmente superior a 10.000, preferiblemente de 20.000 a 1.000.000, más preferiblemente de 50.000 a 500.000.

Mientras que se preparan los interpolímeros sustancialmente aleatorios, se puede formar una cantidad de homopolímero aromático de vinilo o de vinilideno, atáctico, debido a la homopolimerización del monómero aromático de vinilo a temperaturas elevadas. En general, cuanto mayor sea la temperatura de polimerización, mayor será la cantidad de homopolímero formado. La presencia de homopolímero de vinilo o vinilideno aromático en general no es perjudicial para los propósitos de la presente invención y se puede tolerar. El homopolímero aromático de vinilo o de vinilideno se puede separar del interpolímero, si se desea, mediante técnicas de extracción tales como la precipitación selectiva de la disolución con un no disolvente para, bien el interpolímero o el homopolímero aromático de vinilo. Para el propósito de la presente invención se prefiere que el nivel de homopolímero aromático de vinilo o vinilideno sea de no más de 20 por ciento en peso, preferiblemente menos de 15 por ciento en peso, más preferiblemente menos de 10 por ciento en peso, del peso total del componente polimérico de la composición.

Los interpolímeros sustancialmente aleatorios se pueden modificar mediante procedimientos típicos de injerto, hidrogenación, funcionalización u otras reacciones bien conocidas en la técnica. Los polímeros también se pueden sulfonar o clorar fácilmente para proporcionar derivados funcionalizados según las técnicas establecidas.

La polimerización se puede llevar a cabo en reacciones de polimerización en disolución, suspensión, o en fase gaseosa. Además, la polimerización se puede llevar a cabo como un procedimiento de polimerización discontinuo o continuo. En un procedimiento continuo, el monómero aromático de etileno, vinilo o vinilideno, o monómero impedido

alifático de vinilo o vinilideno, y disolvente y el propileno opcional o alternativo tercer monómero, se suministran de forma continua a la zona de reacción y el producto polimérico se retira de forma continua de la misma.

En general, los interpolímeros sustancialmente aleatorios se pueden polimerizar en condiciones para las reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o Kaminsky-Sinn, es decir, a presiones de reactor que varían desde la atmosférica hasta 3.500 atmósferas (355 MPa). La temperatura del reactor será típicamente de -30°C a 200°C. Preferiblemente, la temperatura del reactor será superior a 80°C, típicamente de 100°C a 200°C, y preferiblemente de 100°C a 150°C, con temperaturas en el extremo más alto del intervalo, es decir, temperaturas superiores a 100°C que favorecen la formación de los polímeros de bajo peso molecular. Las polimerizaciones y la retirada de monómero sin reaccionar a temperaturas superiores a la temperatura de autopolimerización de los monómeros respectivos, puede resultar en la formación de algunas cantidades de productos de la polimerización de homopolímeros resultantes de la polimerización por radicales libres.

En el caso de un procedimiento de polimerización en suspensión, el interpolímero sustancialmente aleatorio puede usar los catalizadores como se describió antes soportados en un soporte inerte, tal como sílice. A modo de limitación práctica, las polimerizaciones en suspensión tienen lugar en diluyentes líquidos, en los cuales el producto polimérico es sustancialmente insoluble. Preferiblemente, el diluyente para la polimerización en suspensión es uno o más hidrocarburos con menos de 5 átomos de carbono. Si se desea, los hidrocarburos saturados tales como etano, propano o butano se pueden usar en su totalidad o parcialmente como el diluyente. Igualmente, el monómero de alfa-olefina o una mezcla de diferentes monómeros de alfa-olefina se pueden usar de forma total o parcial como el diluyente. Los más preferiblemente, el diluyente comprende, al menos en una gran parte, el monómero o monómeros a polimerizar.

II. La invención se refiere a dos composiciones y procedimientos que emplean las partículas poliméricas previamente mencionadas

La presente invención se refiere al menos dos tipos diferentes de composiciones que emplean las partículas poliméricas anteriormente mencionadas. El primer tipo de composiciones son aquellas que emplean un agente aglutinante para unir el agente antibloqueo con las partículas poliméricas. El segundo tipo de composiciones son aquellas que no requieren el empleo de un agente aglutinante sino que tienen un agente antibloqueo adherido mecánicamente a las partículas poliméricas. Aquellas composiciones que requieren un agente aglutinante se discutirán primero.

A. Composiciones que comprenden partículas poliméricas, agente antibloqueo, y agente aglutinante

Las composiciones que comprenden partículas poliméricas, agente antibloqueo, y agentes aglutinantes se preparan con partículas poliméricas tales como las descritas previamente. El procedimiento para formar las composiciones de la presente invención comprende, poner en contacto las partículas poliméricas con una cantidad eficaz de un agente aglutinante y un agente antibloqueo. Las partículas poliméricas se pueden poner en contacto con el agente antibloqueo bien antes, después o de manera simultánea al contacto con el agente aglutinante. En cualquier caso, tanto el agente aglutinante como el agente antibloqueo, se deben de poner en contacto con las partículas poliméricas bajo condiciones de tal modo, que las partículas poliméricas puedan ser suficientemente revestidas físicamente con el agente o agentes deseados.

Preferiblemente, este contacto se realiza primero alimentando el líquido de parte o todo el agente aglutinante sobre las partículas poliméricas o sumergiendo las partículas poliméricas en parte o en todo el agente aglutinante. A continuación, el agente antibloqueo se distribuye sobre las partículas poliméricas que están revestidas con el agente aglutinante. Si sólo se empleó parte de la cantidad de agente aglutinante, luego el resto del agente aglutinante se distribuye sobre las partículas poliméricas. Los medios de contacto y distribución pueden variar en la medida en que las partículas poliméricas lleguen a estar lo suficientemente revestidas con el agente antibloqueo de tal modo, que este agente antibloqueo se adhiera a la superficie de la partícula y se obtengan partículas con la resistencia a la fluencia no confinada deseada.

Sin desear estar limitados por ninguna teoría, se cree que la homogeneidad del espesor del revestimiento de agente aglutinante y del revestimiento de agente antibloqueo alrededor de las partículas poliméricas, contribuye a la capacidad de las composiciones poliméricas de la presente invención de tener la resistencia a la fluencia no confinada deseada. Se cree que esta homogeneidad de espesor suele estar determinada por el procedimiento de contacto entre los agentes aglutinantes y antibloqueo con las partículas poliméricas. Por lo tanto, es preferible emplear un procedimiento en el cual el espesor resultante del agente antibloqueo sea sustancialmente homogéneo, es decir, que el espesor de capa sea en general uniforme alrededor de la partícula. Sin embargo, no es necesario que cada partícula o pelet esté totalmente cubierto con el agente antibloqueo. Además, no es necesario que cada partícula esté cubierta con el agente antibloqueo. Usualmente, el procedimiento es suficiente en la medida en que la cantidad media de revestimiento de superficie esté por encima del 50 por ciento, preferiblemente por encima de 60 por ciento.

Por lo general, los métodos preferidos incluyen los que crean la capa de agente antibloqueo más gruesa con la densidad aparente más baja. Esto quiere decir que si un revestimiento compuesto por una composición determinada

da como resultado un revestimiento más grueso que otro del mismo porcentaje en peso, luego el revestimiento más grueso usualmente será más eficaz en reducir el comportamiento de bloqueo. Para muchos de los polímeros descritos en la presente memoria, el espesor preferido del revestimiento de agente antibloqueo está entre 1,0 micrómetros y 150 micrómetros. Este valor también se puede expresar en términos de aumento de porcentaje en el tamaño medio de los pelets o grupos de pelets. Éste está por lo general entre 0,01 por ciento y 15 por ciento, dependiendo de la cantidad de material antibloqueo y el tipo de método usado para aplicar y procesar el revestimiento.

Ejemplos de equipos/procedimientos de mezclamiento incluyen cualquier medio mecánico para mover los pelets, tales como una simple agitación de un frasco, o un mezclamiento en un recipiente cónico rotatorio, mezclador de cinta, mezclador de tambor, mezclador de paletas, operaciones en recipiente de aglomeración y lecho fluidizado, etc. Un método particularmente preferido incluye el uso de una cinta transportadora neumática bajo aire o gas inerte. Moderada remoción, agitación, o incluso una corta distancia de desplazamiento en una cinta transportadora de tornillo puede ser suficiente para tal distribución adecuada del agente o agentes. El tipo de procedimiento de contacto empleado puede ser el mismo o diferente para el agente aglomerante y el agente antibloqueo, si las partículas poliméricas se ponen en contacto con el agente aglomerante y el agente antibloqueo en momentos diferentes.

El contacto de los agentes y las partículas se puede llevar a cabo a cualquier temperatura a la que el agente no se evapore, solidifique, se vuelva muy viscoso o reaccione significativamente con las partículas poliméricas. Estas temperaturas suelen variar dependiendo de los componentes de la composición, pero por regla general son de -10 a 150, preferiblemente de 0 a 60, más preferiblemente de 5 a 35°C.

1. Agente antibloqueo

Los agentes antibloqueo son aquellos agentes que inhiben el bloqueo de las partículas poliméricas, es decir, la formación de torta, aglomeración, agregados y/o adherencia, cuando se reviste físicamente la superficie de las partículas poliméricas en cantidad suficiente. Por lo tanto, las partículas poliméricas permanecen sustancialmente fluidas incluso bajo temperaturas, tiempos de almacenamiento y compresión que de lo contrario pudieran facilitar la formación de torta o aglomeración.

Los agentes antibloqueo de la presente invención son típicamente no colorantes, es decir, el agente antibloqueo no modifica sustancialmente la apariencia visual del polímero a simple vista. Las composiciones de la presente invención que comprenden el agente antibloqueo, parecen algo similares en color a las composiciones que carecen de un agente antibloqueo. Por ejemplo, si una composición polimérica es transparente a simple vista, luego la composición polimérica, aunque ligeramente opaca, también será lo suficientemente transparente a simple vista después de añadir el agente antibloqueo para formar una composición de la presente invención.

Sin desear estar limitados por ninguna teoría particular, se cree que los agentes antibloqueo funcionan inhibiendo el proceso de bloqueo de los polímeros. Los agentes antibloqueo particularmente eficaces incluyen compuestos orgánicos o inorgánicos tales como los seleccionados del grupo que consiste en talco, mica, carbonato de calcio, sílice finamente dividida o ahumada, ácidos orgánicos, ésteres metal orgánicos, derivados de celulosa, así como, polímeros en polvo que presentan un TMA superior a 75°C, tales como polietileno, poliestireno y polipropileno en polvo. Asimismo, también se pueden emplear algunas cargas tales como las descritas por The Dow Chemical Company en la solicitud de patente internacional WO 99/00449 publicada el 7 de enero de 1999. Estas cargas incluyen trihidrato de alúmina, polvo de mármol, polvo de cemento, arcilla, feldespato, alúmina, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato de bario, silicato de aluminio, silicato de calcio, dióxido de titanio, titanatos, y tiza. Los agentes antibloqueo previamente mencionados se pueden emplear puros o en mezclas.

Los agentes antibloqueo se pueden emplear de cualquier forma, sin embargo, los polvos son generalmente preferidos. Aunque el tamaño de partícula del polvo puede variar dependiendo del polímero y el agente antibloqueo, los polvos preferidos tienen generalmente un tamaño medio de partícula inferior a 100, preferiblemente inferior a 10, y más preferiblemente inferior a 5 micrómetros. Consecuentemente, los polvos deberían tener un tamaño medio de partícula superior a 0,5 micrómetros.

El agente antibloqueo se emplea típicamente en una cantidad eficaz. Las cantidades eficaces suelen depender del agente antibloqueo, polímero, procedimiento de aplicación y otros ingredientes de la composición. Por regla general, la cantidad eficaz de agente antibloqueo es esa cantidad que disminuye la resistencia a la fluencia no confinada de la composición en al menos 20, preferiblemente en al menos 30 por ciento. En muchos casos, la resistencia a la fluencia no confinada se puede reducir en más de 100, o incluso en 1.000 por ciento o más.

En general, la cantidad eficaz mínima de agente antibloqueo, es de al menos la cantidad de agente a la que se logra la resistencia a la fluencia no confinada deseada. En general, la cantidad de agente antibloqueo es de al menos 0,05, preferiblemente de al menos 0,1, más preferiblemente de al menos 0,2 por ciento en peso, en base a la composición total.

En general, la cantidad eficaz máxima de agente antibloqueo es la mayor cantidad de agente antibloqueo a la que las propiedades físicas del polímero no se ven adversamente afectadas en la aplicación de uso final deseada del polímero. En general, la cantidad de agente antibloqueo es inferior a 5, preferiblemente inferior a 4, más preferiblemente inferior a 1,5 por ciento en peso, en base a la composición total.

5 2. Agente aglutinante

Los agentes aglutinantes son aquellos agentes que retienen o fijan el agente antibloqueo a las partículas poliméricas de tal modo, que en condiciones de manipulación y transporte normales, el agente antibloqueo permanezca sobre la partícula. Si bien, algunos agentes antibloqueo también pueden servir ellos mismos como agentes aglutinantes, en la mayoría de los casos, el agente aglutinante es diferente al agente antibloqueo.

10 El tipo de agente aglutinante y cantidad eficaz de éste, variará dependiendo del agente antibloqueo, polímero, y otros componentes de la composición. Los agentes aglutinantes preferidos son los que tienen una viscosidad no muy alta de tal modo, que no sean difíciles de aplicar. Por otra parte, la viscosidad no debería ser muy baja para que no se produzca polvo excesivo procedente del agente antibloqueo. En general, son útiles los líquidos no penetrantes con una viscosidad en el intervalo de 50 a 60.000 centistokes.

15 Generalmente, el agente aglutinante se selecciona del grupo que consiste en polioles de poliéter, aceites de hidrocarburos alifáticos tales como aceite mineral, y alcanos o alquenos que tienen entre siete y 18 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con OH, CO₂H, o ésteres. Otros agentes aglutinantes incluyen aceites naturales tales como de ricino, maíz, de algodón, de olive, de colza, de soja, de girasol, otros aceites vegetales y animales, así como aceites de silicona, nafténicos, parafínicos, y aromáticos y ésteres, alcoholes, y ácidos de dichos aceites o sus emulsiones. Las sustancias que se emplean a menudo como plastificantes o espesantes también pueden ser útiles como el agente aglutinante. Los más preferibles son agentes aglutinantes que no son termoplásticos en la naturaleza.

25 Un agente aglutinante particularmente preferible es un polímero de siloxano que tiene la fórmula estructural -Si(R¹R¹)-O-, en donde los grupos R¹ son grupos hidrocarbilo C₁-C₁₈. Los grupos hidrocarbilo particularmente preferidos, incluyen grupos alifáticos y aromáticos. Un grupo particularmente preferido para R¹ es un grupo metilo. Estos materiales están comercialmente disponibles en Dow Corning. Los agentes aglutinantes previamente mencionados se pueden emplear puros, en disoluciones, emulsiones o en mezclas. Si el polímero es para ser empleado, por ejemplo, en una aplicación alimentaria, también podría ser deseable que el agente aglutinante estuviera aprobado por la FDA. Los siloxanos aprobados por la FDA que tienen una viscosidad de 350 centistokes están comercialmente disponibles y suelen ser útiles para este fin. El mezclado de los agentes antibloqueo y las partículas poliméricas debe de mantenerse al mínimo, especialmente cuando se usan agentes aglutinantes no termoplásticos. Demasiado mezclado puede producir una segregación de superficie, dando como resultado capas no homogéneas.

35 B. Composiciones que comprenden partículas poliméricas y un agente antibloqueo adherido mecánicamente a las partículas

En algunas situaciones puede no ser deseable emplear un agente aglutinante. Tales situaciones incluyen, por ejemplo, cuando el agente aglutinante interfiere con la aplicación de uso final del polímero. También, en algunas situaciones puede ser deseable minimizar la cantidad de agente antibloqueo. De esta manera, se puede minimizar el polvo ambiental no asociado. También es ventajoso reducir la cantidad de agente antibloqueo si, por ejemplo. Se obtienen películas de la composición y las propiedades ópticas son importantes.

40 Las composiciones que no requieren un aglutinante emplean los mismos tipos de partículas poliméricas y agentes antibloqueo discutidos anteriormente. Sin embargo, la cantidad de agente antibloqueo puede reducirse a menos de 3, preferiblemente menos de 1,5, más preferiblemente menos de 0,5, lo más preferiblemente menos de 0,3 por ciento en peso de la composición. De forma correspondiente, la cantidad efectiva de agente antibloqueo es típicamente al menos 0,08, preferiblemente al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,15 por ciento en peso de la composición.

Como se indicó antes, se puede minimizar el polvo medioambiental no asociado. Si bien esto se puede observar directamente, también se puede medir empíricamente mediante los siguientes métodos:

Ensayo de desgaste

50 El ensayo de desgaste se realiza usando un aspirador disponible en el comercio con un motor de 1.119 kilovatios (1,5 caballos), con el filtro retirado. Se carga un kilogramo de pelets revestidos en el recipiente, tal como un cubo y los pelets se aspiran a través de la manguera del aspirador de 3.125 cm (1,25 pulgadas) de diámetro y los pelets luego salen hacia el depósito receptor del aspirador. Después, los pelets se vuelven a pesar para establecer la cantidad de revestimiento que han perdido. El revestimiento desgastado sale del aspirador a través del aire de escape en ausencia de filtro. Los pelets se retiran del depósito receptor y se colocan de nuevo en el cubo y se repite la etapa de aspiración la cantidad de veces necesaria hasta que se mida poca o ninguna pérdida de peso.

Cuando no se emplea un agente aglutinante, el proceso varía ligeramente del descrito anteriormente. El proceso comprende adherir mecánicamente una cantidad efectiva de agente antibloqueo a más de 40, preferiblemente más de 50 por ciento, lo más preferiblemente más de 60 por ciento en de partículas poliméricas individuales. De esta manera, las partículas poliméricas que tienen una cantidad eficaz de agente antibloqueo adherido servirán como una barrera para evitar que gran número de partículas poliméricas que no tienen una cantidad eficaz de agente antibloqueo se aglomeren o se bloqueen.

Las partículas poliméricas que tienen una cantidad eficaz de agente antibloqueo adherida, suelen asemejarse a las partículas ilustradas en las figuras 1, 2, y 4. Es decir, una partícula polimérica individual tiene un agente antibloqueo incrustado en la partícula polimérica. La profundidad a la que la partícula está incrustada y la cantidad de agente antibloqueo determinarán el espesor de la capa antibloqueo sobre las partículas poliméricas. Este espesor, por supuesto que también variará dependiendo del tipo de polímero, el tamaño de la partícula, el tipo de agente antibloqueo, y el antibloqueo deseado.

En general, es deseable emplear condiciones para obtener un espesor sustancialmente homogéneo, en donde el diámetro de la partícula antibloqueo determina el espesor mínimo del revestimiento. El espesor máximo es, por lo general, 5 veces el diámetro de la partícula antibloqueo usada. Si, por ejemplo, se emplea talco que es generalmente esférico y tiene un diámetro de la partícula de 0,5 a 10 micrómetros y se emplea una partícula polimérica que es generalmente esférica y tiene un diámetro de 3 mm, luego es preferible adherir mecánicamente el talco de tal modo que al menos 10 por ciento, y hasta 90 por ciento, del diámetro se incruste en una partícula polimérica dada. Esto se puede medir, por ejemplo, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

El agente antibloqueo se puede adherir mecánicamente a las partículas poliméricas de cualquier manera. Esto se puede lograr simultáneamente con, o posteriormente a, la formación de las partículas. Una manera en la que esto se puede lograr es, por ejemplo, mediante revestimiento por impacto de las partículas poliméricas de tal modo, que la cantidad deseada de agente antibloqueo se adhiera a la cantidad deseada de partículas poliméricas. Esto puede ser facilitado por el uso de vapor de agua.

Otra manera de adherir mecánicamente el agente antibloqueo es reblandecer las partículas poliméricas bien antes, simultáneamente con, o después del contacto de las partículas poliméricas con los agentes antibloqueo. El reblandecimiento se puede realizar de cualquier manera siempre que la superficie se reblandezca lo suficiente como para adherir una cantidad eficaz de agente antibloqueo a la superficie exterior de las partículas poliméricas. Sin embargo, las partículas poliméricas no se deben de reblandecer demasiado que ya no queden partículas discretas, es decir, las partículas poliméricas no se deberían de fundir o adherir entre sí. En general, se puede usualmente observar que la superficie de las partículas poliméricas se vuelve ligeramente pegajosa y lista para el revestimiento. El punto en el que esto ocurre, variará dependiendo del polímero y del tipo de agente antibloqueo empleado.

Si el reblandecimiento se realiza después de la formación de la partícula, luego se puede emplear una variedad de métodos. La selección del método variará dependiendo del tipo de polímero, tipo de agente antibloqueo, y los resultados deseados. En general, se puede emplear calentamiento por aire caliente, radiación (UV, IR, visible), calentamiento por contacto, o una combinación de los mismos. En general, se puede usualmente observar cuando las partículas han sido calentadas suficientemente, porque la superficie de las partículas poliméricas se vuelve ligeramente pegajosa y lista para el revestimiento. El punto en el que esto ocurre variará dependiendo del tipo de polímero, el tamaño de las partículas, y el tipo de agente antibloqueo empleado.

Ejemplo uno

Las muestras se prepararon colocando una cantidad predeterminada de pelets poliméricos en un tambor (con capacidad giratoria) o un mezclador de reja de arado. En algunas muestras, se mezcla poliestireno o polietileno en un material principal. La adición del componente de mezcla disminuye la capacidad de deformación de los pelets, disminuyendo de este modo la capacidad de autosoldarse. Esto mejoró significativamente las características antibloqueo. A continuación, se introdujo una cantidad predeterminada de un agente aglutinante rociando directamente sobre los pelets a través de una botella de sifón o un cepillo de aire. Los pelets rociados se hicieron girar en el tambor hasta que los pelets quedaron sustancialmente revestidos con el agente aglutinante. Se aplicó un agente antipolvo directamente al mezclador y se hizo girar durante 0,5 a 2 minutos hasta que el polvo libre ya no fuera visible.

Se retiraron los pelets y, si se usó una emulsión, se dejó secar. A continuación, los pelets se sometieron a una fuerza predeterminada a temperaturas elevadas durante diversos periodos de tiempo. Después, los pelets se evaluaron en base a la fuerza requerida para romper los pelets. Los parámetros y resultados específicos se muestran en el texto y las tablas, a continuación

Muestras 1-6

Se emplearon partículas poliméricas de un interpolímero de etileno-estireno (ESI) con 69 por ciento de estireno incorporado y un índice de fluidez de 1,0 g/10min medido por ASTM D-1238, condición 190/2,16 con un típico diámetro de 3 mm (aproximadamente 32 partículas por gramo) en el método previamente mencionado, con un tipo y una cantidad de agente aglutinante y agente antibloqueo como se especifica más adelante. La resistencia a la

fluencia se determinó después de 3 días a 37°C y a una carga de 165,932 kg/m² (236 libras por pulgada cuadrada (psi)). Las muestras 5 y 6 también incluyen 20 por ciento en peso de poliestireno de uso general (Mw = 192.000). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Muestras 7-8

- 5 Las partículas poliméricas descritas en la Tabla 1, a continuación, se emplearon en el método previamente mencionado, con un tipo y una cantidad de agente aglutinante y agente antibloqueo como se especifica, a continuación, en la Tabla 1. La resistencia a la fluencia se determinó de la misma manera para las muestras 1-6 y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Agente aglutinante y cantidad (por ciento en peso)	Agente antibloqueo y cantidad (por ciento en peso)	Resistencia a la fluencia antes, kg/m ² (libras por pie cuadrado)	Resistencia a la fluencia después, kg/m ² (libras por pie cuadrado)	Temperatura de penetración de un mm (°C)
1 ESI	0,2 por ciento de siloxano	1 por ciento de ULTRA-TALC* 609	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	327 kg/m ² (67)	70,9
2 ESI	0,2 por ciento de siloxano	2 por ciento de ULTRA-TALC* 609	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	234 kg/m ² (48)	70,9
3 ESI	0,2 por ciento de siloxano	3 por ciento de ULTRA-TALC* 609	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	49 kg/m ² (10)	70,9
4 ESI	0,2 por ciento de siloxano	2 por ciento de estearato de calcio	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	68 kg/m ² (14)	70,9
5 ESI	0,2 por ciento de siloxano	2 por ciento de estearato de calcio	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0 (fluye libremente del cilindro)	70,9
6 ESI	0,2 por ciento de siloxano	2 por ciento de ULTRA-TALC* 609	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0 (fluye libremente del cilindro)	70,9
7 etileno / buteno Calidad n° 8100	0,15 por ciento de siloxano	0,5 por ciento de ULTRA-TALC* 609	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0 (fluye libremente)	ND
8 adhesivo polimérico ITP**	0,15 por ciento de siloxano	0,5 por ciento de ULTRA-TALC* 609	976 kg/m ² (200)	0 (fluye libremente)	ND

*Marca registrada de Specialty Minerals Inc.

**ITP = copolímero de etileno / 1-octeno de sitio único que tiene un índice de fluidez superior a 400 g/10 minutos y una densidad de 0,87 g/cm³.

ND = No disponible

Ejemplo dos

Tres muestras de 1.000 gramos del mismo interpolímero de etileno-estireno se revistieron a través del método descrito en el Ejemplo uno, con el tipo y la cantidad de agente aglutinante y agente antibloqueo especificados en la

Tabla 2, a continuación. El siloxano empleado fue una emulsión de Dow Corning 1664™ que contenía 50 por ciento de polidimetil siloxano. El polidimetil siloxano en estado puro presenta una viscosidad medible a 20°C de 60.000 centistokes. La resistencia a la fluencia se determinó de la misma manera que para las Muestras 1-6 y los resultados se muestran en la Tabla 2. La temperatura de penetración de un mm del polímero de las muestras 9, 10 y 11 fue de 70,9°C.

Tabla 2

Muestra	Agente aglutinante y cantidad (por ciento en peso)	Agente antibloqueo y cantidad (por ciento en peso)	Resistencia a la fluencia antes, kg/m ² (libras por pie cuadrado)	Resistencia a la fluencia después, kg/m ² (libras por pie cuadrado)
9 ESI	0,25 por ciento de siloxano	1 por ciento de ULTRA-TALC	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	134 kg/m ² (27,5)
10 ESI	0,15 por ciento de siloxano	2 por ciento de estearato de calcio	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	430 kg/m ² (88,0)
11 ESI	0,09 por ciento de siloxano	0,5 por ciento de estearato de calcio	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	73 kg/m ² (15)

Ejemplo tres

Dos muestras de 1.000 gramos de interpolímeros de etileno-estireno se revistieron a través del método descrito en el Ejemplo uno, con el tipo y la cantidad de agente aglutinante y agente antibloqueo especificado en la Tabla 3, a continuación, excepto que el agente aglutinante se roció sobre los pelets usando una alimentación por sifón de aspiración y sistema de gas atomizador. El agente aglutinante es un fluido de halocarbono/fluorocarbono, Fluorolube™ LG 160, que es un producto de Hooker Chemical Company. La resistencia a la fluencia se determinó de la misma manera que para las muestras 1-6 y los resultados se muestran en la Tabla 3. La temperatura de penetración de 1 mm del polímero de las muestras 12 y 13 fue de 70,9°C.

Tabla 3

Muestra	Agente aglutinante y cantidad (por ciento en peso)	Agente antibloqueo y cantidad (por ciento en peso)	Resistencia a la fluencia antes, kg/m ² (libras por pie cuadrado)	Resistencia a la fluencia después, kg/m ² (libras por pie cuadrado)
12 ESI	0,115 por ciento de fluido de halocarbono / fluorocarbono	0,5 por ciento de ULTRA-TALC	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	1.406 kg/m ² (288)
13 ESI	0,115 por ciento de fluido de halocarbono / fluorocarbono	1,0 por ciento de ULTRA-TALC	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	59 kg/m ² (12)

Ejemplo cuatro

Se obtuvieron muestras de 1.000 gramos de las composiciones de partículas poliméricas enumeradas en la Tabla 4. Las partículas muestra se reblandecieron aplicando calor como se describe en la Tabla 4 hasta que la temperatura de la masa alcanzó la temperatura de la Tabla 4. Las partículas se pusieron en contacto con la cantidad de talco descrita en la Tabla 4, de tal modo que el talco se adhirió mecánicamente a las partículas muestra. La resistencia a la fluencia se determinó de la misma manera que en las muestras 1-13 y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Muestra	Cantidad de talco (ppm en peso)	Temperatura en masa de las partículas durante calentamiento	Tipo de calor	Resistencia a la fluencia antes, kg/m ² (libras por pie cuadrado)	Resistencia a la fluencia después, kg/m ² (libras por pie cuadrado)
14 DS201 ¹	10.000	60°C	Infrarrojo visible	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0
15 DS201 ¹	10.000	148°C	Aire caliente	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0
16 Mezcla de 90 por ciento de DS201 ¹ y 10 por ciento de PS ²	2.000	100°C	Aire caliente	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0
17 DS201 ¹	2.000	100°C	Aire caliente	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0
18 DS201 ¹	1.500	75°C	Aire caliente	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0
19 Mezcla de 90 por ciento de DS201 ¹ y 10 por ciento de PS ²	1.500	65°C	Aire caliente	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0
20 Mezcla de 90 por ciento de DS201 ¹ y 10 por ciento de PS ²	1.000	50°C	Aire caliente	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	88 kg por metro cuadrado (18)
21 DS201 ¹	2.000	52°C	Aire caliente	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	5.053 kg por metro cuadrado (1.035)
22 DS201 ¹	2.000	40°C	Infrarrojo invisible	> 34.174 kg/m ² (> 7.000)	0

1 DS201 es un interpolímero de etileno-estireno que comprende unidades poliméricas derivadas de 69 por ciento en peso de estireno, y etileno, que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 1 g/10 minutos.

2 PS = homopolímero de poliestireno que tiene un caudal en masa fundida (condición 200/2,16) de aproximadamente 7 g/10 minutos y un peso molecular en peso de aproximadamente 158.000

Ejemplo cinco

El ensayo de desgaste descrito previamente, se usó para determinar el desgaste del agente antibloqueo (talco) sobre un ESI que ha sido mezclado con 1 por ciento de talco que fue el control. Después de 6 pasadas a través de un aspirador, se ha retirado aproximadamente 95 por ciento del talco. En comparación, un polímero similar que ha sido revestido usando 0,2 por ciento de siloxano y 1 por ciento de talco perdió sólo aproximadamente 10 por ciento después de 12 pasadas a través de un aspirador. Finalmente, adherir el talco a la superficie de las partículas (sin el uso de un agente aglutinante separado) a una concentración de 2.000 ppm de talco, retuvo aproximadamente 95 por ciento del talco después de 6 pasadas a través de un aspirador (se perdió aproximadamente 5 por ciento del talco).

Ejemplo seis

Las partículas poliméricas de etileno/propileno/dieno (EPDM) que tienen una viscosidad Mooney de 30-40 (según la norma ASTM D 1646-89, usando un reómetro de cizalla a 125°C) y una cristalinidad inferior a 10 por ciento a 20°C, también fueron revestidas con 1 por ciento de ULTRA-TALC* 609 a una temperatura de 110°C usando aire caliente. La muestra se consolidó a una fuerza equivalente a 781 kg/m² (160 libras por pie cuadrado) a 35°C durante 3 días. La resistencia a la fluencia no confinada a una velocidad de émbolo de 20 mm/minuto fue de aproximadamente

3.173 kg/m² (650 libras por pie cuadrado). El EPDM sin tratar tiene una resistencia a la fluencia no confinada superior a > 34.174 kg/m² (7.000 libras por pie cuadrado).

Los ejemplos siguientes de posibles realizaciones de la invención:

Realización #1 Una composición que comprende:

- 5 (a) partículas poliméricas, que tienen
 - (1) una temperatura de penetración de un milímetro inferior a 75°C, como se determinó mediante análisis termomecánico; o
 - 2) una resistencia a la fluencia no confinada superior a aproximadamente 15 libras por pie cuadrado (73 kilogramos por metro cuadrado); o
- 10 (3) ambas (1) y (2);
- (b) una cantidad eficaz de agente antibloqueo; y
- (c) una cantidad eficaz de un agente aglutinante capaz de unir el agente antibloqueo con las partículas poliméricas.
- 15 en donde, las partículas poliméricas comprenden un copolímero de etileno y alfa olefina, en donde la alfa-olefina tiene de 3 a 8 átomos de carbono.
- Realización #2. La composición de la realización 1, en donde la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, y 1-octeno.
- Realización #3. La composición de la realización 1, en donde el copolímero además comprende unidades poliméricas derivadas de acetatos de vinilo.
- 20 Realización #4. La composición de la realización 1, en donde la alfa-olefina es propileno
- Realización #5. La composición de la realización 1, en donde la composición comprende de 0,5 a 3 por ciento en peso de agente antibloqueo, en base a la composición total.
- Realización #6. La composición de la realización 1, en donde el agente antibloqueo se selecciona del grupo que consiste en talco, mica, carbonato de calcio, sílice finamente dividida, sílice ahumada, ácidos orgánicos, ésteres metal orgánicos y polímeros en polvo.
- 25 Realización #7. La composición de la realización 1, en donde el agente antibloqueo es talco o estearato de calcio.
- Realización #8. La composición de la realización 1, en donde la composición comprende de 0,05 a 1 por ciento en peso de agente antibloqueo, en base a la composición total.
- Realización #9. La composición de la realización 1, en donde el agente aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliéter polioles, aceites de hidrocarburos alifáticos, alcanos que tienen entre siete y 18 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con OH, CO₂H, o ésteres, alquenos que tienen entre siete y 18 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con OH, CO₂H, o ésteres, aceites naturales, aceites nafténicos, aceites paraafínicos, aceites aromáticos, aceites de silicona, plastificantes, espesantes y ésteres, alcoholes, y ácidos de dichos aceites, plastificantes y espesantes.
- 30 Realización #10. La composición de la realización 1, en donde el aceite de silicona es un polímero de siloxano que tiene la fórmula estructural Si (R¹R¹)-O- en donde los grupos R¹ son grupos hidrocarbilo C₁-C₁₈.
- Realización #11. La composición de la realización 1, en donde la resistencia a la fluencia no confinada de la composición es al menos aproximadamente 20 por ciento inferior a la resistencia de la misma composición sin el agente antibloqueo.
- 40 Realización #12. Un procedimiento, que comprende: poner en contacto partículas poliméricas que tienen una temperatura de penetración de un milímetro inferior a aproximadamente 75°C, como se determinó mediante análisis termomecánico o una resistencia a la fluencia no confinada superior a aproximadamente 15 libras por pie cuadrado (73 kilogramos por metro cuadrado); con una cantidad eficaz de:
 - (a) un agente aglutinante capaz de unir el agente antibloqueo con las partículas poliméricas. y
 - 45 (b) un agente antibloqueo en donde, el polímero comprende un copolímero de etileno y alfa-olefina, en donde la alfa-olefina tiene de 3 a 8 átomos de carbono.

Realización # 13. El procedimiento de la realización 12, en donde el agente aglutinante y el agente antibloqueo se ponen en contacto simultáneamente con las partículas poliméricas.

Realización # 14. El procedimiento de la realización 12, en donde las partículas poliméricas primero se ponen en contacto con el agente aglutinante y luego con el agente antibloqueo.

- 5 Realización # 15. El procedimiento de la realización 12, en donde las partículas poliméricas primero se ponen en contacto con el agente aglutinante y luego con el agente antibloqueo, y posteriormente se ponen en contacto con el agente aglutinante, el agente antibloqueo, o ambos.

- 10 Realización # 16. El procedimiento de la realización 12, en donde el agente antibloqueo comprende de 0,5 a 3 por ciento en peso de agente antibloqueo, en base a la composición total y en donde el agente antibloqueo se selecciona del grupo que consiste en talco, mica, carbonato de calcio, sílice finamente dividida, sílice ahumada, ácidos orgánicos, ésteres metal orgánicos y polímeros en polvo.

- 15 Realización # 17. El procedimiento de la realización 12, en donde el agente aglutinante comprende de 0,05 a 1 por ciento en peso de agente aglutinante, en base a la composición total y en donde el agente aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliéter polioles, aceites de hidrocarburos aromáticos alcanos que tienen entre siete y 18 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con OH, CO₂H, o ésteres, alquenos que tienen entre siete y 18 átomos de carbonos sustituidos opcionalmente con OH, CO₂H, o ésteres, aceites naturales, aceites nafténicos, aceites parafínicos, aceites aromáticos, aceites de silicona, plastificantes, espesantes y ésteres, alcoholes y ácidos de dichos aceites, plastificantes y espesantes.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende: poner en contacto partículas poliméricas que tienen una temperatura de penetración de un milímetro inferior a 75°C, como se determinó mediante análisis termomecánico o una resistencia a la fluencia no confinada superior a 73 kilogramos por metro cuadrado (15 libras por pie cuadrado) con una cantidad eficaz de:
 - 5 (a) un agente antibloqueo; y
 - (b) un agente aglutinante capaz de unir el agente antibloqueo con las partículas poliméricas;en donde el polímero comprende un copolímero de etileno y alfa-olefina, en donde la alfa-olefina tiene de 3 a 8 átomos de carbono; y
en donde el agente aglutinante se rocía directamente sobre las partículas poliméricas.
- 10 2. Un proceso que comprende: poner en contacto partículas poliméricas que tienen una temperatura de penetración de un milímetro inferior a 75°C, como se determinó mediante análisis termomecánico o una resistencia a la fluencia no confinada superior a 73 kilogramos por metro cuadrado (15 libras por pie cuadrado) con una cantidad eficaz de:
 - (a) un agente antibloqueo; y
 - (b) un agente aglutinante capaz de unir el agente antibloqueo con las partículas poliméricas;en donde el polímero comprende un copolímero de etileno y alfa-olefina, en donde la alfa-olefina tiene de 3 a 8 átomos de carbono; y
en donde el agente aglutinante y agente antibloqueo se ponen en contacto simultáneamente con las partículas poliméricas.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la alfa-olefina se selecciona propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, y 1-octeno.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 3 en donde la alfa-olefina es propileno.
5. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el agente antibloqueo está presente en una cantidad de desde 0,5 a 3 por ciento en peso en base a la composición total.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el agente antibloqueo se selecciona del grupo que consiste en talco, mica, carbonato de calcio, sílice finamente dividida, sílice ahumada, ácidos orgánicos, ésteres metal orgánicos y polímeros en polvo.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el agente antibloqueo es talco o estearato de calcio.
8. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición comprende de 0,05 a 1 por ciento en peso de agente aglutinante, en base a la composición total.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el agente aglutinante se selecciona del grupo que consiste en poliéter polioles, aceites de hidrocarburos alifáticos, alcanos que tienen entre siete y 18 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con OH, CO₂H, o ésteres, alquenos que tienen entre siete y 18 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con OH, CO₂H, o ésteres, aceites naturales, aceites nafténicos, aceites parafinicos, aceites aromáticos, aceites de silicona, plastificantes, espesantes y ésteres, alcoholes y ácidos de dichos aceites, plastificantes y espesantes.
- 35 10. El proceso de la reivindicación 9, en donde el aceite de silicona es un polímero siloxano que tiene la fórmula estructural -Si (R¹R¹)-O- en donde los grupos R¹ son grupos hidrocarbilo C₁-C₁₈.
11. El proceso de la reivindicación 2, en donde la puesta en contacto de las partículas poliméricas, el agente aglutinante y el agente antibloqueo se lleva a cabo a una temperatura de desde 5 a 35°C.
- 40 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde el rociamiento del agente aglutinante es consigue usando una botella de sifón o un cepillo de aire.

FIG. 1

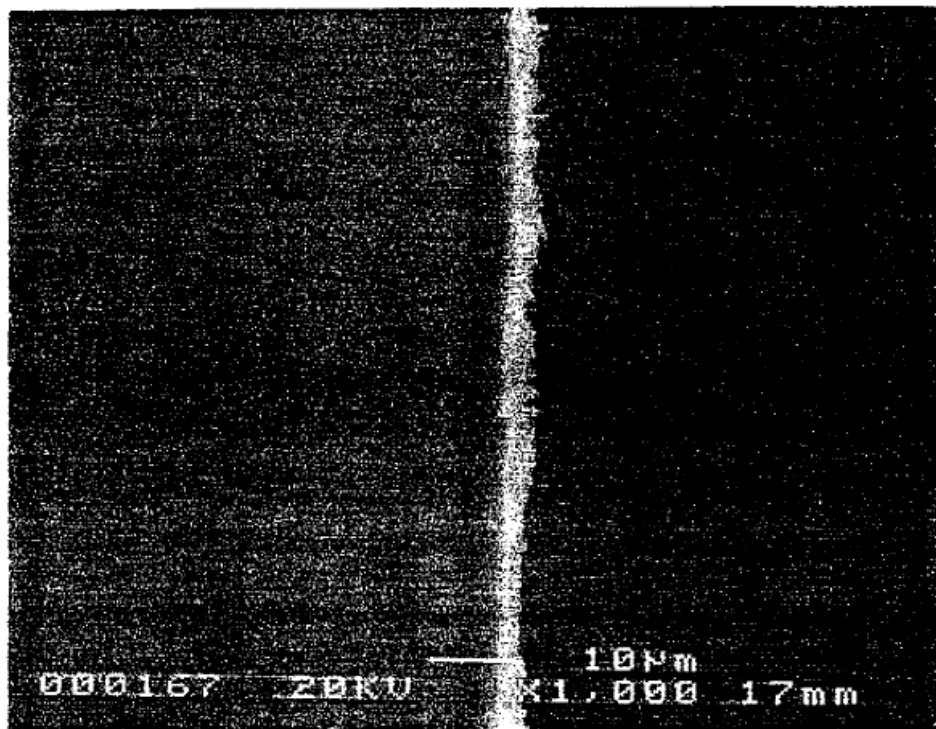


FIG. 2

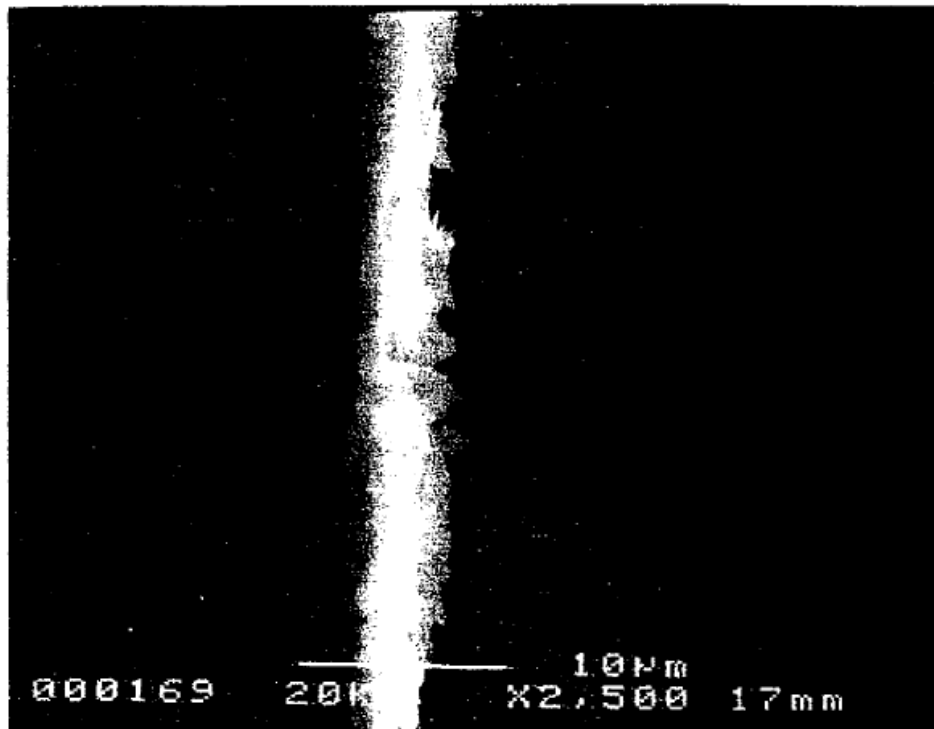


FIG. 3

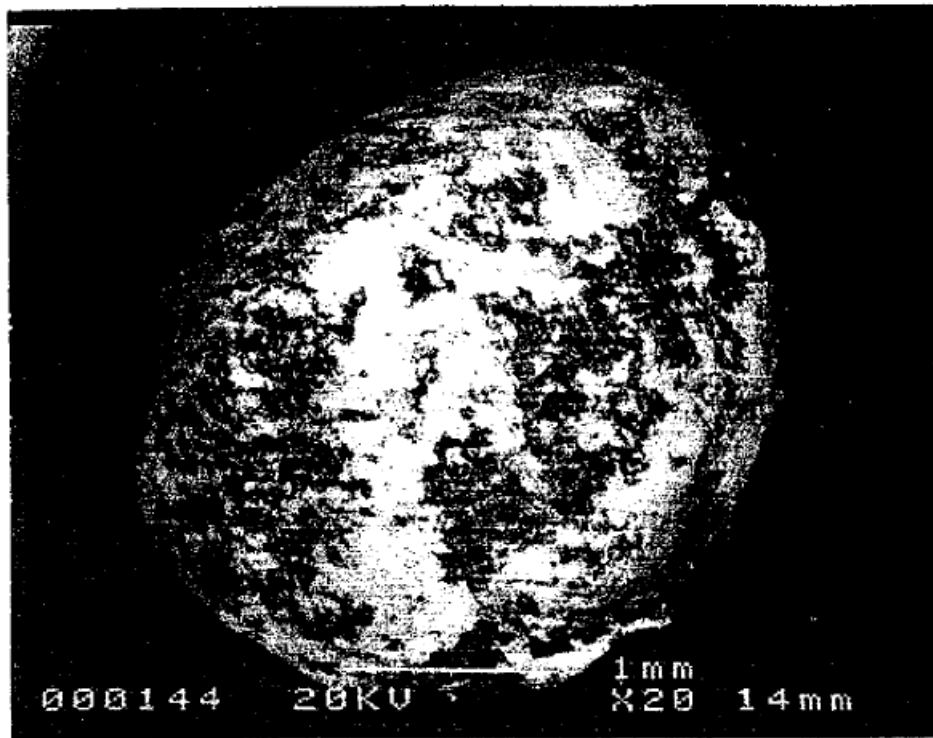


FIG. 4

