(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 681 371**

(51) Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2002 PCT/IB2002/00900**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2002 WO02055596**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2002 E 02705021 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 1362078**

(54) Título: **Método de tratamiento de una carga mineral con un polidialquilsiloxano y un ácido graso, cargas hidrófobas obtenidas de ese modo, y sus aplicaciones en polímeros para películas "respirables"**

(30) Prioridad:

12.01.2001 FR 0100365

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HOPPLER, HANS ULRICH;
OCHSNER, EDWIN y
FREY, DANIEL

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 681 371 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

Método de tratamiento de una carga mineral con un polidialquilsiloxano y un ácido graso, cargas hidrófobas obtenidas de ese modo, y sus aplicaciones en polímeros para películas "respirables"

La presente invención se refiere al sector técnico de las cargas minerales tratadas, en particular carbonatos tratados, en particular carbonato de calcio, y sus aplicaciones en la industria.

Más particularmente, la invención se refiere al tratamiento de tales cargas con el fin de hacerlas hidrófobas e incorporarlas en polímeros, por ejemplo para la fabricación de películas, en particular películas « respirables », las mismas incorporadas por ejemplo en artículos tales como pañales y productos análogos.

Para realizar aplicaciones industriales en los campos mencionados anteriormente, es necesario producir cargas minerales, en particular des carbonatos de calcio, que presenten una excelente hidrofobia y una excelente repulsión del agua y de los fluidos acuosos, y que se puedan mezclar o « combinar » en polímeros apropiados, generalmente poliolefinas o mezclas o combinaciones de poliolefinas.

Las películas denominadas « respirables » son bien conocidas por el experto en la materia en las aplicaciones mencionadas anteriormente, así como las propiedades que se les exige.

Se dice en particular que incluso deben presentar una muy buena característica de transmisión del vapor de agua (lo que corresponde a su característica denominada de película « respirable »). Se piensa que la carga incorporada contribuye, durante un estiramiento en particular uni- o biaxial, a la creación de microporos que aumenta esta característica « respirabilidad ». La carga aporta por lo tanto una importancia primordial en el producto final obtenido, y sus propiedades.

Para ello, la proporción de aspecto (« aspect ratio ») de la partícula de carga debe ser aproximada a 1 (proporción de longitud / diámetro medio). La carga no debe contener de artículos de mala calidad, en particular de dimensión superior a 10 micrómetros aproximadamente, con una « sección superior » (« top cut ») en granulometría inferior a 10 micrómetros, y la no debe contener más de una baja proporción de partículas de diámetro equivalente esférico inferior a 0,5 micrómetros, es decir, que la superficie específica BET de la carga debe ser inferior a 6 m^2/g.

Por supuesto, los tratamientos previstos deben ser compatibles con los reglamentos en vigor.

Incluso es necesario, en casi todas las aplicaciones a las que se dirigen este tipo de productos, que la carga incorporada no perjudique la capacidad de la película de plástico de estirarse u orientarse uni- o bi - axialmente. También es necesario, para no crear problemas de dosificación previsibles durante la incorporación en el polímero, que las propiedades de flujo de la carga sean buenas. Por supuesto, aún es necesario que la carga se pueda mezclar fácilmente con el polímero y que se disperse de manera uniforme en la matriz polimérica, de lo contrario la película final no sería homogénea. Durante la incorporación en el polímero, la carga tratada no debe producir sustancias gaseosas, que se reflejarían en la película por zonas turbias y mecánicamente no homogéneas.

Incluso es necesario que el tratamiento no influya en la uniformidad del color de la película obtenida, es decir, que permita obtener una película sin manchas.

Se observa que los problemas y exigencias relacionados con el tratamiento de las cargas de ese tipo son numerosos y complejos, y en ocasiones contradictorios.

En el campo considerado se conocen carbonatos de calcio tratados con ácido esteárico. Por ejemplo se mencionará R. Rothon, « Particulate-Filled Polymer Composites », Longman, Harlow, 1995, c. 4.

También se conocen cargas tratadas con silanos (E.P. Plueddemann, Silane coupling agents, Plenum Press, New York, 1982).

También se conocen cargas tratadas con organopolisiloxanos con enlaces H-SiO- (documento de patente EP 0 257 423) pero que no permiten obtener cargas que se pueden usar en el campo de las películas denominadas respirables.

Incluso se conocen cargas tratadas con ácido esteárico además de un siloxano, pero en aplicaciones totalmente diferentes.

Sin embargo, los tratamientos actuales con silano dan lugar a producciones de metanol.

Por lo tanto, el artículo « NMR Spectroscopic Investigations on the hydrolysis of functional trialcoxysilanes » publicado en Zeitung für Naturforschung, 54b, 155 - 164 (1999) describe una producción de metanol.

El documento de patente WO 99/61521 describió un carbonato tratado en la superficie para obtener una mejor hidrofobia. El tratamiento usa ácido esteárico, tal como en el documento de patente WO 99/28050.

El documento de patente WO 96/26240 describe cargas ignífugas después de un tratamiento con ácido graso solo o con un ácido graso y con un derivado de siloxano. La aplicación previstas se encuentra en el campo en el que los polímeros deben tener la propiedad de no inflamabilidad.

El documento de patente JP 57 182 364 describe cargas usadas como revestimientos de fachada para materiales de construcción, dicho revestimiento siendo estanco al agua, y comprendiendo a la vez una resina sintética y una carga tratada con un agente hidrófobo. Las resinas son derivados de acetato de vinilo o de copolímeros de acrilato - acetato de vinilo, que no son capaces de ser orientadas de forma uni - axial o de forma biaxial, y que no están destinadas a películas respirables. La carga puede presentar una granulometría muy elevada, hasta 100 micrómetros. El tratamiento usado a modo de ejemplo se proporciona para el ácido esteárico y la metilcelulosa, sobre una resina acrílica.

Incluso se conoce el documento de patente WO 98/29481 que describe películas respirables (« breathable films ») y que incorpora como carga un carbonato de calcio. Será posible dirigirse a este documento en cuanto a las generalidades con respecto a las características de las películas denominadas respirables. En cuanto a la carga, el documento de patente indica solo que ésta se puede tratar con un ácido graso, tal como ácido esteárico o behénico, « con el fin de facilitar el flujo sin condiciones y la dispersión de la matriz de polímero ».

El documento de patente JP 52 39377 describe el uso de estearina para preparar cargas, pero con el fin de obtener mejores propiedades físicas de la matriz de resina.

El documento de patente WO 00/12434 describe el uso de un desecante, en particular CaO, para preparar las que permitan obtener películas respirables convenientes para el usuario.

La técnica anterior dedicada a las películas respirables ha usado por ejemplo un tratamiento con ácido esteárico o con productos desecantes del tipo CaO. El ácido esteárico también se ha usado para tratar cargas, pero en aplicaciones totalmente diferentes. También se ha usado una combinación de ácido graso y silano.

Por lo tanto, a partir de la técnica anterior no se produce ninguna tendencia, excepto el tratamiento de una carga con el ácido graso solo o por la asociación de ácido graso y silano para formar un « revestimiento ».

Por lo tanto existe una búsqueda constante, y por lo tanto una necesidad importante y reconocida, para la mejora de las películas respirables, y en particular la obtención de películas sin manchas y sin espacios vacíos así como para la mejora de la carga tratada que contienen estas películas.

La invención se refiere a un método para tratar las cargas minerales con el fin de transmitirles un carácter hidrófobo que haga que sean aptas para su incorporación en polímeros por medio de los cuales se producen las películas denominadas « respirables », en particular películas de poliolefina(s), caracterizado por que se realizó un tratamiento de superficie de la carga, en dos etapas separadas en el tiempo, la primera etapa (tratamiento previo) que comprende un tratamiento con al menos un polidialquilsiloxano y la segunda etapa que comprende un tratamiento con al menos un ácido graso que comprende más de 10 átomos de carbono, y que se caracteriza por que se tratan cargas tales como mármol y calcita o sus mezclas, carbonato de calcio precipitado, talco, caolín, hidróxido de magnesio, arcilla, sílice, alúmina, sulfato de bario, mica, óxido de calcio, óxido de aluminio y sus mezclas. Por lo tanto la invención se refiere a un método de tratamiento de cargas minerales tal como se ha descrito anteriormente, que combina de manera sorprendente en primer lugar un tratamiento previo con un polidialquilsiloxano y a continuación un tratamiento con un ácido graso tal como ácido esteárico. La combinación de estos dos tratamientos, y en este orden, conduce a un conjunto particular de propiedades, tal como se demuestra a continuación, con un efecto de sinergia entre los dos agentes de tratamiento.

En la práctica, en primer lugar se añadirá el polidialquilsiloxano e inmediatamente a continuación el ácido graso.

De manera general, será preferente operar en dos etapas claramente distintas, es decir, la adición de polidialquilsiloxano y a continuación la adición de ácido graso.

En todo el resto de la presente solicitud, la Solicitante entiende por lo tanto por tratamiento en dos etapas, un tratamiento en el que la adición de los dos componentes se realiza en dos etapas separadas en el tiempo, incluso con un intervalo de tiempo corto. De forma más particular, la invención se aplica perfectamente al carbonato de calcio natural tal como mármol y calcita con sus mezclas.

Sin embargo la invención también se aplica a cargas tales como carbonato de calcio precipitado, talco, caolín, hidróxido de magnesio, diversas cargas de tipo arcilla, sílice, alúmina, sulfato de bario, mica, óxido o hidróxido de calcio, óxido de aluminio, sus mezclas y análogos.

Por el contrario, la roca caliza no proporciona buenos resultados, lo que indica si bien que la probabilidad de éxito de la invención no se había conseguido totalmente.

De acuerdo con un modo de realización preferente, se usa un polidialquilsiloxano de fórmula: $(R)_3$-Si-O-[$(R)_2$-Si-O-]$_n$-Si-$(R)_3$ en la que el grupo alquilo R está en C1 - C4.

De manera particularmente preferente, se usa un polidimetilsiloxano (PDMS), para el que el grupo R es el radical metilo.

De acuerdo con un modo de realización preferente, se usará un polidimetilsiloxano de viscosidad cinemática comprendida entre 50 y 100 000 centiStockes (cSt), de preferencia entre 300 cSt y 5 000 cSt, muy preferentemente de aproximadamente 1 000 cSt.

La mejor hidrofobia se obtiene entre aproximadamente 700 cSt y 1 300 cSt.

Como ácido graso, se podrá usar cualquier ácido graso que tenga más de 10 átomos de carbono, y de manera totalmente preferente ácido esteárico, ácido palmítico, ácido behénico o sus mezclas.

De acuerdo con un modo de realización preferente, y naturalmente no limitante, la realización del método de acuerdo con la invención se realiza como sigue a continuación:

- se usa una mezcladora a alta velocidad, en la que se coloca la carga triturada,

- se añade el polidialquilsiloxano a una temperatura del orden de 100 ºC, durante 5 minutos, y al final de estos 5 minutos,

- Se añade el ácido graso.

Hablando de ello se observa que el polidialquilsiloxano presenta la ventaja de transmitir propiedades no adhesivas para la mezcla, que no se adhiere a las paredes de la mezcladora (pero que se adhiere cuando no se usa polidialquilsiloxano).

El método que se ha mencionado anteriormente se puede aplicar de manera preferente al mármol o la calcita o sus mezclas como carga, al polidimetilsiloxano como polidialquilsiloxano, y a la estearina (mezcla de aproximadamente un 65 % de ácido esteárico y de un 35 % de ácido palmítico) como ácido graso que tenga más de 10 átomos de carbono.

De acuerdo incluso con un modo de realización preferente, se usarán de 100 a 2 000 ppm de polidialquilsiloxano en peso de carga seca, de preferencia de 200 a 1 000, y de manera totalmente preferente de aproximadamente 500.

De acuerdo incluso con un modo de realización preferente, se usará de un 0,6 % a un 1,4 % de ácido graso por peso seco de carga seca, de preferencia de un 0,8 % a un 1,2 %.

La invención también se refiere a las cargas que se han mencionado anteriormente caracterizadas por que se han tratado con el método de acuerdo con la invención.

La invención se refiere de forma más particular a las cargas de este tipo, caracterizadas por que presentan una colabilidad elevada, una superficie específica BET comprendida entre 2 y 6 m^2/g y una sección superior (« top cut ») en granulometría inferior a 10 micrómetros, y preferentemente inferior a 8 micrómetros.

Por carga que presenta una colabilidad elevada, la Solicitante hace referencia a una carga cuya proporción de ángulo de inclinación R (proporción entre el ángulo de inclinación de la carga tratada con respecto al ángulo de inclinación de la carga no tratada) determinará de acuerdo con el método que se menciona a continuación, denominado « método del apilamiento », es inferior o igual a 0,98.

En la práctica, la determinación del ángulo de inclinación representativo de la colabilidad de un polvo se realiza mediante la pesada de 150 gramos de polvo introducidos en un cargador que vibra de 45 cm de longitud. Por una vibración constante del cargador regulada a nivel 8, el polvo se transporta y se vierte sobre la película, dando como resultado una apilamiento de polvo que es función de la carga.
El ángulo de inclinación α se calcula a continuación por tan α = Altura del apilamiento / Radio del apilamiento. Cuanto más bajo es este ángulo, mejor es la colabilidad del polvo.

La invención se refiere de forma incluso más particular a dichas cargas caracterizadas por que tienen una hidrofobia elevada, es decir, por que tienen un índice de turbidez comprendido entre 0,9 y 1 y un índice de espuma comprendido entre 0,7 y 1, los dos índices siendo determinados por el método que se describe a continuación, denominado « método de espuma » o « método de bruñido », y por que tienen una baja absorción de humedad, es

decir, una absorción de humedad inferior o igual a 0,42 mg/m^2 medida con el método que se describe a continuación y que se denomina método de absorción de humedad incluso denominado « método de captación de humedad ».

Para medir la hidrofobia de la carga de acuerdo con la invención, el método denominado de espuma consiste en introducir 0,5 gramos de la muestra de ensayo, de la que se quiere determinar la hidrofobia, en un tubo de ensayo agitado que contiene 3 ml de agua desmineralizada. Después de 5 segundos de agitación a 2 000 t/min, la turbidez, determinada con la ayuda de un espectrómetro de UV y visible, se calibra entre 0 y 1. El índice de turbidez Igualar pero corresponde a un sobrenadante turbio, el índice de turbidez igual a 1 corresponde al agua transparente sin ninguna turbidez.

En una segunda etapa, se añade a la muestra de ensayo diluida, 0,5 ml de ácido clorhídrico, de concentración igual a un 18 % en peso, con una citación igual a 2 000 t/min durante 5 segundos.

A continuación se produce una producción de gas carbónico debido al ataque ácido. En un extremo de la escala de calibración, un fuerte ataque ácido va a crear entonces una producción de gas carbónico elevada que conduce a una presencia de espuma elevada que corresponde a un índice de espuma igual a 0 y a una hidrofobia nula entonces en el otro extremo de la escala de calibración, un producto totalmente hidrófobo no crea ninguna producción de gas carbónico ni ninguna espuma, entonces el índice de espuma es igual a 1.

El método que se describe a continuación denominado método de absorción de humedad o incluso denominado « método de captación de humedad » se basa en la medición del aumento del peso de la muestra de ensayo pulverulento da a someter a ensayo colocada en primer lugar, durante 5 horas, en una atmósfera con una tasa de humedad relativa igual a un 10 % y a temperatura ambiente, que a continuación se coloca durante 2 horas en una atmósfera con una tasa de humedad relativa igual a un 90 %.

Conociendo la superficie específica BET de la muestra sometida a ensayo, entonces se determina la cantidad de agua absorbida por unidad de superficie en g/m^2.

La invención también se refiere a todas las aplicaciones de estas cargas tratadas en cualquier sector de la industria, en particular los sectores en los que se requiere un carácter hidrófobo de la carga.

Las cargas tratadas de acuerdo con la invención se pueden incorporar en forma ventajosa en poliolefinas, solas o en mezclas, dichas poliolefinas pudiendo ser elegidas, a modo una limitante, entre las siguientes: polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad y polipropileno y sus mezclas.

La incorporación en la poliolefina o la mezcla apropiada de poliolefinas se realiza en aparatos conocidos, y de forma conocida por el experto en la materia.

Del mismo modo, se podrá hacer referencia al documento WO 98/29481, que trata de la misma aplicación general, a la fabricación de la película respirable cargada, en particular a su estiramiento uni- o bi-axial.

En efecto, la invención también se refiere a un método de fabricación de una película denominada « respirable » de poliolefina(s), que comprende al menos una carga mineral del tipo que se ha mencionado anteriormente, y caracterizado por que dicha carga se ha tratado con el método que también se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con la invención, se producen mezclas maestras o « compuestos » que contienen de un 20 a un 80 % en peso de carga tratada con respecto al peso total, de preferencia de un 45 % a un 60 % en peso y muy particularmente aproximadamente un 50 % en peso.

De acuerdo con un modo de realización preferente, dicha película se somete a un estiramiento (u « orientación ») uni- o biaxial.

La invención se refiere incluso a los artículos que comprenden al menos una película de ese tipo, en particular los productos que absorben agua o fluidos acuosos tales como pañales y productos análogos.

La fabricación de productos de este tipo es bien conocida por el experto en la materia, al igual que los métodos de estiramiento de la película.

La invención también se refiere a las películas obtenidas de ese modo, en el estado no estirado o estirado uni- o bi-axialmente.

La invención se refiere incluso a las mezclas maestras o « compuestos » de poliolefina(s) y de carga(s) tratadas de acuerdo con la presente invención, es decir, antes de darle forma a la película.

La invención se refiere de forma más particular a dichas mezclas maestras o « compuestos » caracterizadas por que tienen un índice de fluidez en volumen MVR (volumen-caudal en estado fundido) superior a 6 cm^3/10 min

(temperatura 190 ºC, carga 5 kg, red de diámetro igual a 2,095 mm) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 y una estabilidad térmica elevada, es decir, una estabilidad térmica expresada, de acuerdo con el método que se menciona a continuación denominado método de banda, por una longitud de banda no decolorada superior o igual a 20 cm.

El método de determinación de la estabilidad térmica consiste en darle al compuesto forma de gránulo en una extrusora para extruir una barra. Dicha barra de compuesto se coloca en un horno (Mathis Thermotester™ comercializado por Werner Mathis AG) regulado a 220 ºC. Desde la colocación de la barra en el horno, ésta se desplaza hacia el exterior del horno a una velocidad de transporte igual a 0,833 mm/min. A continuación se determina la longitud de la barra en la que no hay cambio de color. Cuanto más elevada es esta longitud, es el compuesto más estable térmicamente.

La invención se refiere por último a las propias películas, que contienen al menos una carga tratada de acuerdo con la invención.

La invención se refiere de forma más particular a dichas películas caracterizadas por que son películas respirables que tienen un índice de manchado, incluso denominado índice de « formación de manchas », inferior a 10, medido de acuerdo con el método que se describe a continuación y que se denomina método de « visualización de manchas ».

Este índice de manchado se define como un número sin dimensión que mide las irregularidades en la superficie de la estructura de la muestra de ensayo. Un valor bajo del índice de manchado indica una superficie con una estructura muy homogénea.

Para hacer esto, se fija, con la ayuda de un adhesivo, una muestra de ensayo (de 20 cm de longitud, 15 cm de ancho y 20 micrómetros de grosor) de la película a someter a ensayos sobre una lámina de papel negro de formato DIN A4 de índice de manchado igual a 2,01.

Esta muestra de ensayo preparada de ese modo se coloca en un escáner de color (PowerLook™ III de UMAX™ Systems GmbH) para la adquisición de datos de imágenes de la superficie de la muestra de ensayo. se debe indicar que la muestra de ensayo se debe visualizar en primer lugar sobre una pantalla para seleccionar la región sin pliegues, con el fin de no falsear los resultados por una preparación imperfecta de la muestra de ensayo.

Los datos de imagen se transmiten a continuación a un ordenador equipado con un sistema gráfico SVGA con un analizador de imagen PapEye™ de ONLY Solutions GmbH para dar el valor del índice de manchado incluso denominado índice de « formación de manchas ».

La invención se refiere además a todos los artículos de poliolefina que contienen al menos una carga de ese tipo, incluso en una forma distinta a una película.

La invención también se refiere a todas las aplicaciones de estas películas y artículos, en cualquier sector de la industria, en particular los sectores en los que se requieren un carácter hidrófobo de la carga así como una buena redispersabilidad.

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que sigue a continuación, y con los ejemplos no limitantes que siguen a continuación.

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere al método de tratamiento de acuerdo con la invención de un mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g para los ensayos n.º 1 a 7.

Para hacer esto, se mide, para los diferentes ensayos del ejemplo y de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente,

- para la carga mineral, la colabilidad, la hidrofobia y la absorción de humedad;
- para el compuesto, el MVR y la estabilidad térmica;
- para la película, índice de formación de manchas.

<u>Ensayo n.º 1</u>

Este ensayo es un ensayo de control que usa el mármol no tratado.

Esta carga no tratada tiene un ángulo de inclinación igual a 40º, un índice de turbidez igual a 0, un índice de espuma igual a 0, y una absorción de humedad igual a 0,95 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad de MVR igual a 15,4 cm^3/10 min medida de acuerdo con la norma ISO 1133 y un 0,3 % en peso de un estabilizante térmico.

El compuesto obtenido presenta un MVR igual a 5,2 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 10 cm.

La película que usa el compuesto obtenido sobre una línea de producción « cast film ».

El cilindro de la extrusora tiene una temperatura del orden de de 240 ºC as 250 ºC y la unidad de estiramiento « stretching unit » tiene una temperatura de 80 ºC.

La velocidad de entrada de la película sobre el primer rodillo de la unidad de estiramiento es de 20 m/min, y la velocidad de salida del último rodillo de la unidad de estiramiento desde 40 m/min.

El índice de « formación de manchas » de la película obtenida es igual a 31,2.

Ensayo n.º 2

Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa un mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g, tratado con la ayuda de un 1 % en peso de estearina.

Esta carga tratada tiene un ángulo de inclinación igual a 45º, un índice de turbidez igual a 1, un índice de espuma igual a 0,8 y una absorción de humedad igual a 0,45 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 9,3 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 23 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 21,1.

Ensayo n.º 3

Este ensayo ilustra un control y usa el mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g, tratado con la ayuda de 500 ppm en peso de un hexadeciltrimetoxisilano.

Esta carga tratada tiene un índice de turbidez igual a 0, un índice de espuma igual a 0 y una absorción de humedad igual a 0,88 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 6,2 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 6 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 33,3.

Ensayo n.º 4

Este ensayo ilustra la técnica anterior y usa el mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g, tratado en primer lugar con la ayuda de un 1 % en peso de estearina y a continuación con 500 ppm del mismo silano que el usado en el ensayo mencionado anteriormente.

Esta carga tratada tiene un índice de turbidez igual a 1, un índice de espuma igual a 0,75 y una absorción de humedad igual a 0,43 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 9,5 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 23 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 21,0.

Ensayo n.º 5

Este ensayo ilustra un control y usa el mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g, tratado con la ayuda de 500 ppm en peso de polidimetilsiloxano de viscosidad cinemática igual a 1 000 cSt.

Esta carga tratada tiene un índice de turbidez igual a 0, un índice de espuma igual a 0 y una absorción de humedad igual a 0,80 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 6,1 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 6 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 29,7.

Ensayo n.º 6

Este ensayo ilustra la invención y usa el mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g, tratado en primer lugar con la ayuda de 500 ppm de polidimetilsiloxano de viscosidad cinemática igual a 1 000 cSt y a continuación con ayuda de un 1 % de estearina.

Esta carga tratada tiene un ángulo de inclinación igual a 36º por lo tanto con una proporción R igual a 0,9, un índice de turbidez igual a 1, un índice de espuma igual a 0,8 y una absorción de humedad igual a 0,39 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 9,2 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 23 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 7,6.

Ensayo n.º 7

Este ensayo usa el mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g, tratado de forma simultánea con la ayuda de 500 ppm de polidimetilsiloxano de viscosidad cinemática igual a 1 000 cSt, y con la ayuda de un 1 % de estearina.

Esta carga tratada tiene un ángulo de inclinación igual a 36º por lo tanto con una proporción R igual a 0,9, un índice de turbidez igual a 1, un índice de espuma igual a 0,9 y una absorción de humedad igual a 0,42 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 9,4 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 20 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 7,8.

Ensayo n.º 8

Este ensayo ilustra la invención y usa un mármol de diámetro medio igual a 2,5 µm, de sección superior igual a 10 µm y de superficie específica BET igual a 2,4 m^2/g, tratado en primer lugar con la ayuda de 300 ppm de polidimetilsiloxano de viscosidad cinemática igual a 1 000 cSt y a continuación con la ayuda de un 0,6 % de estearina.

Esta carga tratada tiene un ángulo de inclinación igual a 34º por lo tanto con una proporción R igual a 0,85, un índice de turbidez igual a 0,9, un índice de espuma igual a 0,8 y una absorción de humedad igual a 0,42 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 9,7 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 20 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 9,9.

Ensayo n.º 9

Este ensayo ilustra la invención y usa un carbonato de calcio precipitado de diámetro medio igual a 1,4 µm, de sección superior igual a 7 µm y de superficie específica BET igual a 5,3 m^2/g, tratado en primer lugar con la ayuda de 500 ppm de polidimetilsiloxano de viscosidad cinemática igual a 1 000 cSt y a continuación con la ayuda de un 1,3 % de estearina.

Esta carga tratada tiene un ángulo de inclinación igual a 36º por lo tanto con una proporción R igual a 0,9, un índice de turbidez igual a 0,95, un índice de espuma igual a 0,9 y una absorción de humedad igual a 0,37 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 9,1 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 22 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 9,1.

Ensayo n.º 10

Este ensayo ilustra la invención y usa un mármol de diámetro medio igual a 1,8 µm, de sección superior inferior a 8 µm y de superficie específica BET igual a 4 m^2/g, tratado en primer lugar con la ayuda de 500 ppm de polidimetilsiloxano de viscosidad cinemática igual a 1 000 cSt y a continuación con la ayuda de un 1,2 % de ácido behénico.

Esta carga tratada tiene un ángulo de inclinación igual a 36º por lo tanto con una proporción R igual a 0,9, un índice de turbidez igual a 1, un índice de espuma igual a 0,9 y una absorción de humedad igual a 0,40 mg/m^2.

La mezcla maestra o compuesto contiene un 50 % en peso de la carga mineral, un 49,7 % en peso del mismo polímero que en el ensayo n.º 1 y un 0,3 % en peso del mismo estabilizante que en el ensayo n.º 1, y presenta un MVR igual a 9,2 cm^3/10 min y una longitud representativa de la estabilidad térmica igual a 23 cm.

La película que usa el compuesto obtenido, preparada en las mismas condiciones de trabajo y con el mismo material que en el ensayo n.º 1, presenta un índice de « formación de manchas » igual a 8,4.

Se observa que el ensayo n.º 3 con un silano y sin ácido esteárico genera una producción de metanol elevada (cantidad superior a 1 500 ppm por volumen), a diferencia de los ensayos n.º 6 a 10 de acuerdo con la invención.

La misma producción de metanol se observa en el ensayo n.º 4 en el que se combina ácido esteárico y un silano.

La cantidad de metanol producido durante el tratamiento se mide por medio de un Tubo Dräger ™ 81 01 631 de acuerdo con las instrucciones de uso de la compañía Dräger Sicherheitstechnick GmbH, Lübeck, Alemania, de noviembre de 1999 (5ª edición).

Todos los resultados obtenidos en estos ensayos se reúnen en la tabla 1 que sigue a continuación.

TABLA 1

		Control	Técnica anterior	Control	Técnica anterior	Control	Invención	Invención	Invención	Invención	Invención
ENSAYO n.°		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Método	Tratamiento		1 % de estearina	0,05 % de silano	1 % de estearina + 0,05 % de silano	0,05% de PDMS	0,05 % de PDMS + 1 % de estearina	0,05 % de PDMS + 1 % de estearina simultáneamente	0,03 % de PDMS + 0,6 % de estearina	0,05 % de PDMS + 1,3 % de estearina	0,05 % de PDMS + 1,2% de ácido behénico
Carga	"Método de bruñido": a) índice de turbidez	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	0,9	0,95	1,0
	b) índice de espuma	0,0	0,8	0,0	0,75	0,0	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9
	Absorción de humedad mg/m^2	0,95	0,45	0,88	0,43	0,80	0,39	0,42	0,42	0,37	0,40
Compuesto	MVR (en cm^3/10 min.)	5,2	9,3	6,2	9,5	6,1	9,2	9,4	9,7	9,1	9,2
	Estabilidad térmica (en cm)	10	23	6	23	6	23	20	20	22	23
Película	Índice de manchado	31,2	21,1	33,3	21,0	29,7	7,6	7,8	9,9	9,1	8,4

PDMS: polidimetil siloxano

La lectura de la tabla 1 pone en evidencia que solo los ensayos de acuerdo con la invención conducen a la vez a películas que tienen un índice de manchado e incluso denominado de « formación de manchas » inferior a 10 así como cargas que tienen una hidrofobia elevada, es decir, un índice de turbidez comprendido entre 0,9 y 1 y un índice de espuma comprendido entre 0,7 y 1 y que tiene una absorción de humedad baja, es decir, una absorción de humedad inferior a 0,45 mg/m^2 medida con el método que se ha descrito anteriormente así como también de las maestras que tienen un índice de fluidez en volumen (MVR) superior a 9 cm^3/10 min (temperatura 190 ºC, carga de 5 kg, red de diámetro igual a 2,095 mm) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 y una estabilidad térmica elevada, es decir, una estabilidad térmica expresada, de acuerdo con el método que se ha mencionado anteriormente, por una longitud de banda no decolorada superior o igual a 20 cm.

REIVINDICACIONES

1. Método para tratar las cargas minerales con el fin de darles un carácter hidrófobo que las hace adecuadas para su incorporación en polímeros por medio de los cuales se producen las películas denominadas « respirables », en particular películas de poliolefina(s), **caracterizado por que** se realiza un tratamiento de superficie de la carga, en dos etapas separadas en el tiempo, la primera etapa (tratamiento previo) que comprende un tratamiento con al menos un polidialquilsiloxano y la segunda etapa que comprende un tratamiento con al menos un ácido graso que comprende más de 10 átomos de carbono, y **caracterizado por que** se tratan cargas tales como mármol y calcita o sus mezclas, carbonato de calcio precipitado, talco, caolín, hidróxido de magnesio, arcilla, sílice, alúmina, sulfato de bario, mica, óxido de calcio, óxido de aluminio y sus mezclas.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado por que** las dos adiciones se realizan en dos etapas claramente distintas.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 2 **caracterizado por que** la adición de ácido graso se realiza inmediatamente después de la del polidialquilsiloxano.

4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** la realización del método se realiza como sigue a continuación:

- se usa una mezcladora a alta velocidad, en la que se coloca la carga triturada,
- el polidialquilsiloxano se añade a una temperatura del orden de 100 ºC, durante 5 minutos, y al final de estos 5 minutos,
- se añade el ácido graso.

5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado por que** se usa un polidialquilsiloxano de fórmula $(R)_3$-Si-O-[$(R)_2$-Si-O-]$_n$-Si-$(R)_3$ en la que el grupo alquilo R está en C1 - C4.

6. Método de acuerdo con la reivindicación 5 **caracterizado por que** el grupo alquilo R es el radical metilo.

7. Método de acuerdo con la reivindicación 6 **caracterizado por que** el polidimetilsiloxano tiene una viscosidad cinemática comprendida entre 50 y 100 000 centiStockes, de preferencia entre 300 y 5 000, y más preferentemente de aproximadamente 1 000.

8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado por que**, como ácido graso, se podrá usar cualquier ácido graso que tenga más de 10 átomos de carbono, y de manera totalmente preferente ácido esteárico, ácido palmítico, ácido behénico o sus mezclas.

9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado por que** se usa mármol o calcita o sus mezclas como carga, polidimetilsiloxano como polidialquilsiloxano, y estearina como ácido graso que tiene más de 10 átomos de carbono.

10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizado por que** se usan de 100 a 2 000 ppm de polidialquilsiloxano en peso de carga seca, de preferencia de 200 a 1 000, y de manera totalmente preferente de aproximadamente 500.

11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado por que** se usa de un 0,6 % a un 1,4 % de ácido graso en peso de carga seca, y de preferencia de un 0,8 % a un 1,2 %.

12. Aplicaciones de las cargas tratadas con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en cualquier sector de la industria, en particular los sectores en los que se requiere un carácter hidrófobo de la carga, así como una buena redispersabilidad.

13. Aplicaciones de las cargas tratadas con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en la fabricación de las películas denominadas respirables.

14. Método de fabricación de una película denominada « respirable » de poliolefina(s), que comprende al menos una carga mineral tal como se usa en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** dicha carga se trata con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Método de acuerdo con la reivindicación 14 **caracterizado por que** la matriz polimérica se elige entre las poliolefinas, solas o en mezclas, dichas poliolefinas pudiendo ser elegidas entre las siguientes: polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad y polipropileno.

16. Método de acuerdo con la reivindicación 14 o 15 **caracterizado por que** se produce una mezcla maestra o « compuesto » que contiene de un 20 % a un 80 % en peso de carga tratada con respecto al peso total, de

preferencia de un 45 % a un 60 % en peso, y muy particularmente de aproximadamente un 50 % en peso.

17. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, **caracterizado por que** a dicho polímero se le da la forma de una película y **por que** dicha película se somete a un estiramiento (u « orientación ») uni- o biaxial.

18. Películas **caracterizadas por que** se obtienen con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en estado no estirado o estirado uni- o bi-axialmente.

19. Películas de acuerdo con la reivindicación 18 **caracterizadas por que** tienen un índice de manchado incluso denominado índice de « formación de manchas » inferior a 10 medido de acuerdo con el método denominado método de « visualización de manchas ».

20. Artículos **caracterizados por que** comprenden al menos una película de acuerdo con la reivindicación 19, en particular los productos que absorben agua o fluidos acuosos tales como pañales y productos análogos.

21. Mezclas maestras o « compuestos » de poliolefina(s) y de carga(s) **caracterizadas por que** se han obtenido en el contexto de la realización del método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

22. Mezclas maestras o « compuestos » de poliolefina(s) y de carga(s) de acuerdo con la reivindicación 21 **caracterizadas por que** tienen un índice de fluidez en volumen MVR (volumen-caudal en estado fundido) superior a 9 cm^3/10 min (temperatura 190 ºC, carga 5 kg, red de diámetro igual a 2,095 mm) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 y una estabilidad térmica elevada, es decir, una estabilidad térmica expresada, de acuerdo con el método denominado método de banda, por una longitud de banda no decolorada superior o igual a 20 cm.

23. Aplicaciones de las mezclas maestras de acuerdo con la reivindicación 21 o 22 en la fabricación de las películas denominadas respirables.

24. Método de fabricación de una película denominada « respirable » de poliolefina(s), en el que se usa una carga tratada de acuerdo con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** se usa una mezcla maestra de acuerdo con la reivindicación 22.

25. Artículos de poliolefina que contienen al menos una carga tratados con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, incluso en una forma distinta a una película.

26. Aplicaciones de las películas de acuerdo con la reivindicación 19 o artículos de acuerdo con la reivindicación 20 o 25, en cualquier sector de la industria, en particular los sectores en los que se requiere un carácter hidrófobo de la carga, así como una buena redispersabilidad.