

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 897**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/20 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2014 PCT/EP2014/077307**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091177**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2014 E 14816187 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3083789**

54 Título: **Tratamiento superficial de partículas y su empleo**

30 Prioridad:

20.12.2013 DE 102013226798

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

03.09.2019

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**LEHMANN, KATHRIN;
NAWRACALA, ANGELA;
HENNING, FRAUKE y
MUND, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 723 897 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

Tratamiento superficial de partículas y su empleo

Campo de la invención:

5 La invención se refiere a composiciones poliméricas que contienen partículas inorgánicas u orgánicas, que se trataron superficialmente antes de la producción de las composiciones, o se dispersan mediante la producción de las composiciones mediante siloxanos especiales modificados con poliéter.

Estado de la técnica:

Los materiales que se formulan para dar las correspondientes composiciones poliméricas se subdividen en los grupos esenciales de termoplásticos y duroplásticos.

10 En este caso, se denominan termoplásticos aquellos polímeros que poseen un intervalo de transición de fluidez por encima de la temperatura de empleo. Los termoplásticos son polímeros lineales o ramificados que se fluidizan en principio por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) en el caso de termoplásticos amorfos, por encima de la temperatura de fusión (T_m) en el caso de termoplásticos (parcialmente) cristalinos. En estado reblandecido, éstos se pueden incorporar a piezas moldeadas mediante prensado, extrusión, moldeo por inyección u otros procedimientos de conformación. En este caso, la movilidad de cadenas es tan grande que las moléculas poliméricas se deslizan fácilmente entre sí, y el material alcanza el estado fundido (intervalo de fluidez, fusión polimérica). A los termoplásticos pertenecen además materiales sintéticos elaborables como termoplásticos con propiedades entrópicas elásticas marcadas, los denominados elastómeros termoplásticos. A los termoplásticos pertenecen todos los materiales sintéticos constituidos por moléculas poliméricas lineales o reticuladas de manera termolábil, por ejemplo poliolefinas, polímeros vinílicos, poliésteres, poliacetatos, poliacetatos, policarbonatos, en parte también poliuretanos e ionómeros, pero también elastómeros termoplásticos TPEs (RÖMPP ONLINE, Vers. 3.7, Carlowitz y Wierer, materiales sintéticos (fichas técnicas), capítulo 1, termoplásticos: Berlín: editorial Springer (1987), Domininghaus, páginas 95 y siguientes).

25 Los duroplásticos son materiales sintéticos que se producen mediante reticulación irreversible y de malla estrecha a través de enlaces covalentes a partir de oligómeros (técnicamente: prepolímeros), menos frecuentemente a partir de monómeros o polímeros. En este caso, la palabra "duroplástico" se emplea tanto para las materias primas antes de la reticulación (véase resinas de reacción) como también como denominación genérica para las resinas endurecidas, en la mayor parte de los casos completamente amorfas. Los duroplásticos son elásticos tipo acero a bajas temperaturas, y tampoco a temperaturas elevadas pueden fluir viscosamente, sino que presentan comportamiento elástico con deformabilidad muy limitada. A los duroplásticos pertenecen, entre otros, los grupos de sustancias importantes técnicamente de resinas de ftalato de dialilo (DAP), resinas epoxi (EP), resinas de urea-formaldehído (UF), resinas de melamina-formaldehído (MF), resinas de melamina-fenol-formaldehído (MPF), resinas de fenol-formaldehído y resinas de poliéster insaturadas (UPES) (RÖMPP ONLINE, Vers. 3.7, Becker, G. W.; Braun, D.; Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch, tomo 10: duroplásticos, 2ª ed.; Hanser: München, (1988); Elías (6.) 1, 7, 35 476 y siguientes).

40 Gilbert (Gilbert, Varshney, van Soom y Schiller, "Plate-out in PVC Extrusion - I. Analysis of plate-out", Journal of Vinyl and Additive Technology, (14) 1, 2008, 3-9) describe el empleo de estearato de Ca u otros jabones o los correspondientes ácidos carboxílicos, como ácido esteárico, para realizar un tratamiento superficial de dióxido de titanio o sulfato de bario o sus mezclas. Según este método se pueden producir efectos secundarios no deseados, ya que, frecuentemente en procesos a escala industrial en la producción de pigmentos, tales productos no son fáciles de emplear, o también conducen a la denominada deposición en la producción de mezclas básicas altamente cargadas, es decir, concentrados pigmentarios de pigmentos en una matriz termoplástica. Se entiende por ésta la combustión de la mezcla pigmentaria termoplástica en el husillo o del interior de la carcasa del husillo de extrusión. Esto provoca una costosa limpieza, especialmente en el caso de cambios de color. Además, las capas recocidas de tal modo pueden desprenderse en cualquier momento y conducir a la formación de motas en la mezcla básica, y 45 posteriormente también en la aplicación final, es decir a motas en láminas de capa delgada.

Además, por el documento GB 1 288 581 es conocido el empleo de aceites de silicona de diferente longitud de cadena/viscosidad, que se pueden pulverizar en la molturación del pigmento, o bien introducir en una suspensión de pigmentos. Debido a su baja energía superficial, los pigmentos con tratamiento superficial de aceite de silicona presentan ciertamente una buena hidrofobia, y son conocidos generalmente por que se pueden introducir con 50 facilidad en un entorno sintético de baja energía. Tales pigmentos tratados presentan diferentes inconvenientes:

1. las partículas tratadas con aceite de silicona presentan una fuerte tendencia a la formación de polvo, que puede ser muy problemática y, en caso dado, incluso relevante para la seguridad en la elaboración posterior.
 2. Una baja densidad aparente de los pigmentos tratados con aceite de silicona conduce a problemas en el envasado del pigmento en sacos, bolsas grandes o silos. Una cantidad de aire elevada requiere la carga con una menor masa por unidad de envasado. Como los sacos no son apilables en plano en un pallet, el gasto de maduración o el gasto en la relaminación de los pallets aumenta. El envasado automático con transporte aéreo, que se deben considerar estándar con rendimiento elevado, presentan en especial este problema.
- Los aceites de silicona como tratamiento superficial pueden conducir a otros problemas en la producción de objetos cotidianos, por ejemplo deficiente aptitud para recubrimiento con barniz, estampabilidad y/o soldabilidad de láminas, en especial en láminas multicapa se puede llegar a la deslaminación de capas y a la pérdida de función (Plastics Additives: Advanced Industrial Analysis, 2006, Jan C. J. Bart, Seite 419 - 420; IOC Press, Niederlande, ISBN 1-58603-533-9; Broschüre Trouble Shouting Guide-Siegwerk, marzo 2013).

El documento JP H08 120191 A da a conocer el tratamiento superficial de partículas de color con un polisiloxano modificado con poliéter de la fórmula 1 y su empleo en revestimientos que contienen una resina seleccionada a partir de poliacrilato, poliéster, poliuretano y resina epoxi.

Por los documentos DE 41 40 793, EP 0 546 407, EP 0 546 406 es sabido que los aceites de silicona o las estructuras basadas en silano, como metacriloxipropiltrimetoxisilano, son apropiados para recubrir también superficies oxídicas, con el fin de posibilitar una compatibilidad más elevada con el medio orgánico circundante y, por consiguiente, una mayor eficiencia de los pigmentos empleados, a través de una hidrofobización, o bien funcionalización de la superficie y una reducción de la viscosidad. Los silanos son sensibles a la hidrólisis, y requieren en general una temperatura elevada de aproximadamente 80°C para activar la funcionalidad sililo en la superficie del pigmento o de la carga y formar una estructura polimérica sobre la superficie. Muchos procesos en la producción de pigmentos son procesos en suspensión acuosa, o los pigmentos como dióxido de titanio se producen mediante reacciones de precipitación en agua, de modo que se requiere poder introducir en el proceso agentes de tratamiento superficial en forma acuosa, por ejemplo emulsionados en forma simple. Por otra parte, existe una necesidad de procesos en los que se produce el tratamiento superficial de pigmentos anhídros o precisamente cargas, de modo que en estos procesos un aumento de temperatura por encima de la temperatura ambiente ocasiona costes adicionales, lo que es un inconveniente del proceso para el enlace de silanos, ya que para ello son necesarias temperaturas por encima de 80°C para la disociación del alcohol. Por lo tanto, existía la necesidad de tener un tratamiento superficial para procesos de molturación o mezclado en seco, que garantizara la modificación superficial, en caso dado también sin aumento de temperatura.

Esto se considera especialmente para cargas, o también agentes ignífugos seleccionados, como por ejemplo ATH, ya que frecuentemente éstos se degradan, se molturan y después se clasifican solo con procedimientos de minería, pero en general no tienen un proceso de limpieza químico en húmedo o físico, de modo que no es necesario un secado y, por lo tanto, el calentamiento para fijar un tratamiento superficial es un paso de proceso adicional, para el que son necesarios también otros agregados para producir toneladas de varios cientos de toneladas.

La dispersión de pigmentos hidrófilos inorgánicos, como por ejemplo óxido de hierro, o pigmentos muy polares orgánicos, representa un problema especialmente en polímeros apolares, como por ejemplo poliolefinas.

Se debe aceptar un gran gasto debido a tiempos de dispersión largos, o bien resulta una dispersión insuficiente con un patrón de error del material final inaceptable. Tales patrones de error pueden ser: formación de motas en láminas de material sintético, que no solo son poco estéticas, sino que pueden conducir a la perforación y, con ella, a fugas en el envase, por lo tanto, motas en la pieza de material sintético inyectada pueden conducir a defectos mecánicos, es decir, ocasionan una resistencia a la tracción o tenacidad al impacto claramente menores y, por consiguiente, a una tasa de exclusión elevada en la producción por moldeo por inyección o incluso al fallo de componentes de material sintético relevantes en la seguridad en el sector del automóvil o de la electrónica.

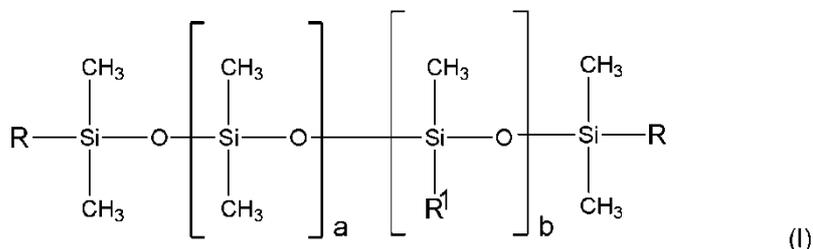
Por lo tanto, es tarea de la invención superar al menos un inconveniente del estado de la técnica.

Sorprendentemente se descubrió que siloxanos especiales modificados con poliéter, como se describen en las reivindicaciones, solucionan el problema.

Por lo tanto, son objeto de la presente invención composiciones poliméricas que contienen

- a) partículas sólidas,

- b) al menos un polímero, seleccionado a partir de termoplásticos o durómeros,
 c) al menos un compuesto de la fórmula (I),



5 con

R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo, preferentemente metilo,
 R¹ igual o diferente a un resto poliéter de la fórmula (III),



con

Z igual a un resto alquileno ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente 3 átomos de carbono,

15 m 2 a 4, preferentemente 3,

n 1 a 3, preferentemente 1 o 2, de modo especialmente preferente 1,

o 0 o 1, preferentemente 0,

AO igual o diferente a un resto oxialquileno que contiene restos oxietileno, oxipropileno y/u oxibutileno,

R³ igual o diferente a hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

20 y con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,

a 20 a 200, preferentemente de 30, de 40, de 50, de 60 a 170, a 160, a 150, a 140, a 130, a 120, a 110, y de modo especialmente preferente 70 a 100,

b 1 a 50, bevorzugt de 2, de 3, de 4 a 30, a 25, a 20, y de modo especialmente preferente 5 a 15,

con la condición de que b sea al menos 3 si ninguno de los restos R es igual a R¹,

25 d) opcionalmente otros componentes.

El resto oxialquileno AO presenta preferentemente hasta un 50 % en peso de grupos oxietileno, de modo más preferente hasta un 40 % en peso, de modo especialmente preferente hasta un 35, 30, 25, 20, 15, 10 % en peso, en especial preferentemente hasta un 5 % en peso. El resto oxialquileno AO presenta preferentemente un 0 % en peso, de modo más preferente al menos un 5, 10, 15, 20, 25, 30 % en peso, y en especial al menos un 35 % en peso de grupos oxietileno. El contenido en oxietileno se refiere en este caso a la masa total de resto R¹.

30 El resto oxialquileno AO presenta preferentemente un 0 a un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 35 % en peso, de modo más preferente un 15 a un 30 % en peso de grupos oxietileno, referido a la masa total de resto R¹.

En el caso de presencia de grupos oxibutileno, la proporción molar de grupos oxibutileno, referida a la suma de grupos oxipropileno y oxibutileno, es preferentemente como máximo un 50 %, preferentemente hasta un 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, y en especial hasta un 5 %.

5 La proporción numérica de fragmentos de siloxano no modificados con el índice a es preferentemente hasta 20 veces mayor que la proporción de fragmentos de siloxano modificados con siloxano con el índice b, preferentemente hasta 20 veces, hasta 19 veces, hasta 18, hasta 17, hasta 16, hasta 15, hasta 14, hasta 13, hasta 12, hasta 11, hasta 10, hasta 9, y de modo especialmente preferente hasta 8 veces. Preferentemente, el índice a es 7 veces el índice b, de modo más preferente al menos 8 veces, 9 veces, 10 veces, 11 veces, y en especial al menos 12 veces el índice b.

10 Preferentemente, la proporción numérica de índice a respecto a índice b es igual a 8 hasta 18, preferentemente 9 a 15, y de modo especialmente preferente 10 a 12.

Preferentemente, el índice o es igual a cero.

15 El fragmento con el índice o es preferentemente un resto no ramificado, de modo más preferente un resto no ramificado con 3 átomos de carbono. De modo especialmente preferente, el fragmento con el índice o es un resto glicerilo, de modo especialmente preferente un resto n-glicerilo, que porta el grupo -O-Z en posición terminal.

Preferentemente, el resto Z es un resto propileno.

Preferentemente, el resto R³ es un hidrógeno.

Las partículas según la invención se obtienen preferentemente mediante tratamiento superficial con compuestos de la fórmula (I), siendo

20 R¹, igual o diferente, un $-(CH_2)_p-O-EO_x-PO_y-BO_z-R^3$,

con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,

EO oxietileno,

PO oxipropileno,

BO oxibutileno,

25 x 0 a 20, preferentemente 3 a 15, de modo especialmente preferente 4 a 10,

y 5 a 100, preferentemente 8 a 50, de modo especialmente preferente 10 a 30,

z 0 a 20,

p igual a 2 hasta 4, preferentemente 2 y/o 3.

30 El índice x es preferentemente menor o igual a 1,2, preferentemente menor que 1,1, de modo más preferente menor que 1, menor que 0,9, menor que 0,8, menor que 0,7, menor que 0,6, menor que 0,5, menor que 0,4, menor que 0,3, y de modo especialmente preferente menor que 0,2.

Preferentemente, el índice x es entre 0,05 y 1,2 veces la suma de índices (y + z), preferentemente entre 0,07 y 0,8 veces, en especial entre 0,1 y 0,5 veces.

35 Además es preferente que el índice z sea menor o igual al índice y, preferentemente menor o igual a la mitad, al tercio, al cuarto, al quinto, al sexto, al séptimo, al octavo, al noveno, y en especial menor o igual al décimo del índice y.

ES 2 723 897 T3

Un grupo oxibutileno es preferentemente lineal, es decir, $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$, y/o ramificado, es decir, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-O-}$.

Son especialmente preferentes partículas que están tratadas superficialmente con un siloxano modificado con poliéter de la fórmula (I), siendo el resto R igual a metilo y el resto R^3 igual a hidrógeno, así como los índices

- a 80 a 95,
- 5 b 5 a 8,
- x 3 a 5,
- y 10 a 25, y
- z 0.

Siloxanos modificados con poliéter en el sentido de la invención son compuestos de la fórmula (I).

- 10 Los fragmentos de las fórmulas (I), (II), (III), así como los fragmentos AO y R^1 , pueden presentar estructura estadística.

- 15 Las distribuciones estadísticas están estructuradas por bloques con un número arbitrario de bloques y una secuencia arbitraria, o una distribución randomizada, pueden presentar estructura alternante, o también formar un gradiente a través de la cadena, en especial también pueden constituir las formas mixtas en las que pueden sucederse, en caso dado, grupos de diferentes distribuciones. Formas de realización especiales pueden conducir a que las distribuciones estadísticas experimenten limitaciones debido a la realización. Para todos los campos que no se ven afectados por la limitación, la distribución estadística no varía.

- 20 Las composiciones poliméricas según la invención contienen preferentemente compuestos de la fórmula (I) con un contenido determinado de un 0,05 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso, de modo más preferente de un 0,5 a un 3 % en peso, en especial de un 1 a un 2,5 % en peso, referido a la composición total.

Además son preferentes composiciones poliméricas cuyas partículas son partículas pigmentarias colorantes.

Son igualmente preferentes composiciones poliméricas que contienen partículas, con excepción de dióxido de titanio, sulfato de bario, sulfuro de cinc y litopones, que se han tratado con compuestos de la fórmula (I) antes de la mezcla con el componente b).

- 25 Son más preferentes composiciones poliméricas que contienen compuestos de la fórmula (I) con un contenido de un 0,01 a un 3 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 2 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 2 % en peso, y en especial preferentemente de un 0,15 a un 1 % en peso, referido a la masa de partícula como parte de la composición.

- 30 De modo más preferente, las composiciones poliméricas están caracterizadas por que las composiciones presentan partículas seleccionadas a partir de ATH y MDH. Son especialmente preferentes composiciones poliméricas en las que las partículas se han tratado con compuestos de la fórmula (I) antes de la mezcla con el componente b), conteniendo las composiciones como máximo un 0,5 % en peso, preferentemente como máximo un 0,45 % en peso, de modo más preferente como máximo un 0,4 % en peso de agua, referido a las composiciones totales.

- 35 Una ventaja de las partículas según la invención y las composiciones según la invención es que los valores de filtro de presión se reducen frente al estado de la técnica. Esto aumenta las vidas útiles de los aparatos elaboradores, en especial la extrusora, y reduce sus ciclos de limpieza.

Además es ventajosa una buena dispersión para evitar roturas de fibras y/o moteado de los productos.

Es igualmente ventajosa la alta estabilidad térmica de las partículas según la invención y de las composiciones según la invención.

Las composiciones según la invención son ventajosas frente al estado de la técnica, ya que se puede observar un claro aumento de la resistencia a la tracción, del alargamiento de rotura y/o de la tenacidad al impacto para cuerpos moldeados de material sintético.

5 Además, las composiciones según la invención son ventajosas, ya que se observa un desprendimiento de gas de combustión y calor de compuestos ignífugos claramente reducido. En el caso de determinación de clases de protección ignífuga según UL 94 VO se puede obtener la clase de protección ignífuga – VO con menores grados de carga. Esto significa que los compuestos ignífugos según la invención presentan una protección frente a llamas más elevada, con un menor contenido en pigmentos en la misma matriz.

10 Además, las composiciones según la invención son ventajosas, ya que la absorción de agua de las composiciones es reducida. De este modo, los materiales son más apropiados para el aislamiento de materiales eléctricamente conductivos.

Las composiciones según la invención presentan además la ventaja de que las partículas empleadas muestran una fluidez mejorada.

15 Además es ventajoso el empleo de partículas tratadas superficialmente en las composiciones según la invención, ya que la densidad de empaquetadura de partículas tratadas superficialmente aumenta, puesto que la densidad aparente aumenta tras el tratamiento superficial. De este modo se reducen costes de transporte y/o almacenamiento.

20 Otra ventaja de las composiciones según la invención es su empleo versátil en diversas formas. Esto se refleja en que las composiciones se pueden formular a base de termoplásticos, duroplásticos y plastificantes. Para la industria de procesamiento, como por ejemplo fabricantes de pastas, composiciones y mezclas básicas, es ventajoso que las composiciones según la invención se puedan emplear sin otros ajustes. Esto genera una ventaja económica y una flexibilidad de formulación.

Partículas primarias en el sentido de la invención pueden ser mezclas de pigmentos, en especial pigmentos de color, que se tratan superficialmente según la invención.

25 Las composiciones según la invención presentan preferentemente una mejora de la absorción de agua de un 25 % frente a las composiciones, que no contienen un compuesto de la fórmula (I). Una mejora de la absorción de agua es una reducción.

30 La densidad de empaquetadura se puede producir mediante introducción de una cantidad definida, por ejemplo 70 g, en un cilindro vertical, por ejemplo una probeta, por ejemplo con un volumen de 100 ml. Tras la introducción se lee el volumen en la gradación y se obtiene la densidad de empaquetadura según la relación común para el especialista.

La fluidez se puede determinar mediante determinación del MFI (melt flow index) según la norma DIN EN ISO 1133, por ejemplo con un Meltfixer de la firma SWO Polymertechnik.

35 Las composiciones según la invención presentan un MFI que se sitúa al menos un 10 % por encima del MFI que se determinó con la misma composición, que contiene las mismas partículas en forma no tratada superficialmente. Las composiciones comparativas presentan preferentemente los mismos componentes en las mismas proporciones másicas que las composiciones analizadas según la invención, la diferencia consiste únicamente en el tratamiento superficial ausente de las partículas de las composiciones comparativas.

40 La dispersabilidad de las partículas tratadas superficialmente según la invención se puede determinar y valorar por medio del aumento de presión de un filtro (con anchura de malla a indicar), que se produce en la extrusión de una fusión polimérica a través de un paquete de tamizado (valor de filtro de presión). El control se puede llevar a cabo, por ejemplo, en ajuste a la norma DIN EN 13900-5:2005.

45 Las composiciones según la invención (basadas en polipropileno bajo empleo de pigmentos de color orgánicos) en forma de mezclas básicas presentan un valor de filtro de presión (9 μm) de hasta 3 bar * cm^2 / g, más preferentemente hasta 2,5 bar * cm^2 / g, de modo más preferente de hasta 2,0 bar * cm^2 / g, y en especial de hasta 1,5 bar * cm^2 / g, bajo empleo de un tamiz con una anchura de malla de 9 μm .

Otra posibilidad de valoración de la dispersabilidad consiste en la determinación y valoración del número de aglomerados en una lámina plana. En este caso, los aglomerados son identificables como motas. El número de motas debía ser lo menor posible.

5 Otra posibilidad de valoración de la dispersabilidad consiste en la determinación de la granularidad de pigmentos, por ejemplo en una pasta de pigmento o pasta de carga bajo condiciones de dispersión definidas. A tal efecto es apropiado un grindómetro, por ejemplo según Hegman. La determinación se puede llevar a cabo, por ejemplo, según la norma DIN EN 21524 (correspondiente a la norma ISO 1525).

Otro objeto de la invención es el empleo de las composiciones poliméricas según la invención para la elaboración para dar cuerpos moldeados, láminas o espumas de material sintético.

10 Son polímeros preferentes de las composiciones según la invención duroplásticos o termoplásticos. Como durómeros son apropiados, a modo de ejemplo, resinas de poliéster insaturadas (UP), resinas fenólicas, resinas de melamina, masas de moldeo de formaldehído, resinas de éster vinílico, resinas de ftalato de dialilo, resinas de silicona o resinas de urea. Como materiales termoplásticos son apropiados, a modo de ejemplo, polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, PET, poliestireno, sus copolímeros y mezclas, policarbonato, PMMA o cloruro de polivinilo.

Las composiciones según la invención, que son mejores en al menos una clase de fuego de UL 94, son preferentes frente a las composiciones que no contienen un compuesto de la fórmula (I).

20 Las composiciones termoplásticas según la invención se elaboran preferentemente para dar mezclas básicas y/o compuestos. Los compuestos presentan preferentemente una protección frente a llamas elevada, en especial preferentemente al menos una protección frente a llamas de la clase de fuego V2 según AL94.

Son preferentes las composiciones según la invención en las que al menos un 80 % de los cuerpos de ensayo cumplen la clasificación en V-0, preferentemente todos los cuerpos de ensayo. Además, preferentemente como máximo un 20 % de cuerpos de ensayo cumplen únicamente la clase V-1, pero todos los demás superan esta clasificación (V-0).

25 Son más preferentes las composiciones según la invención en las que, con un grado de carga de un 61 % en peso con partículas tratadas superficialmente, todos los cuerpos de ensayo cumplen la clase de fuego V-0 de OL 94, y además preferentemente en las que, con un grado de carga de un 59 % en peso, como máximo un 20 % en peso de cuerpos de ensayo cumplen la clase V-1, pero todos los demás cumplen la clase V-0, en especial preferentemente en las que todos los cuerpos de ensayo de las composiciones según la invención cumplen la clase V-0.

30 Además, las composiciones que contienen durómero según la invención se elaboran preferentemente para dar cuerpos moldeados de material sintético. Los cuerpos de material sintético pueden estar constituidos preferentemente por materiales espumados.

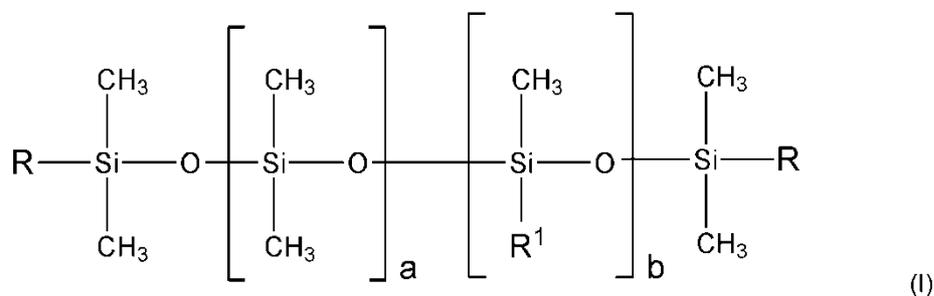
35 Además, la resistencia a la tracción de cuerpos moldeados de material sintético según la invención mejora preferentemente en al menos un 10 %, es decir, aumenta correspondientemente frente al estado de la técnica (que contiene partículas tratadas con aceite de silicona). Además, la tenacidad al impacto mejora preferentemente en al menos un 10 %, preferentemente al menos un 15 %, en especial preferentemente al menos un 20 %, es decir, aumenta correspondientemente frente al estado de la técnica (que contiene partículas tratadas con aceite de silicona). Preferentemente, los cuerpos moldeados de material sintético basados en poliésteres según la invención presentan en especial una mejora, tanto de la resistencia a la tracción como también de la tenacidad al impacto, de al menos un 10 % frente a cuerpos moldeados de material sintético comparables, que no contienen compuestos de la fórmula (I).

Preferentemente se pueden llevar a cabo procesos de elaboración de las composiciones según la invención en el intervalo de temperaturas de 5 a 300°C, de modo especialmente preferente de 25 a 250°C, y en especial preferentemente de 50 a 200°C, sin influir desfavorablemente sobre las propiedades.

45 En principio se pueden producir composiciones que contienen las partículas tratadas superficialmente según los procedimientos del estado de la técnica, pero éstas se producen preferentemente mediante el procedimiento descrito a continuación.

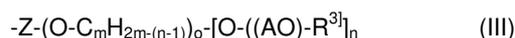
Otro objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento superficial de partículas pigmentarias, agentes ignífugos u otros materiales en forma de partículas, con excepción de partículas de dióxido de titanio, sulfato de bario, sulfuro de cinc y litopones, en el que las partículas primarias, en el tratamiento, se ponen en contacto con al menos un compuesto de la fórmula (I)

5



con

- 10 R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo,
R¹ igual o diferente a un resto poliéter de la fórmula (III),



con

- 15 Z igual a un resto alquileo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente 3 átomos de carbono,

m 2 a 4, preferentemente 3,

n 1 a 3, preferentemente 1 o 2, de modo especialmente preferente 1,

o 0 o 1, preferentemente 0,

- 20 AO igual o diferente a un resto oxialquileo que contiene restos oxietileno, oxipropileno y/u oxibutileno,

R³ igual o diferente a hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,

a 20 a 200, preferentemente de 30, de 40, de 50, de 60 a 170, a 160, a 150, a 140, a 130, a 120, a 110, y de modo especialmente preferente 70 a 100,

- 25 b 1 a 50, bevorzugt de 2, de 3, de 4 a 30, a 25, a 20, y de modo especialmente preferente 5 a 15,

con la condición de que b sea al menos 3 si ninguno de los restos R es igual a R¹,

empleándose los compuestos de la fórmula (I) con una proporción de un 0,01 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,3 a un 5 % en peso, más preferentemente un 1 a un 4 % en peso, en especial preferentemente más de un 2 a un 4 % en peso, referido a la masa de partículas primarias a tratar.

- 30 Preferentemente se tratan las partículas primarias con excepción de TiO₂, BaSO₄, ZnS y/o partículas primarias de litopones con un 0,01 a un 2 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 1 % en peso, más preferentemente un 0,1 a un 0,8 % en peso, de modo más preferente un 0,2 a un 0,6 % en peso, y en especial preferentemente un 0,3 a un 0,5 % en peso de compuestos de la fórmula (I), referido a la masa de partículas primarias a tratar.

El tratamiento superficial de partículas primarias se puede efectuar en seco o en húmedo, en el caso de realización en húmedo, ésta se realiza preferentemente en emulsión. Si el tratamiento superficial se lleva a cabo con un siloxano de la fórmula (I) emulsionado, modificado con poliéter, esto se puede efectuar bajo adición de emulsionantes, no empleándose preferentemente ningún emulsionante.

- 5 En la preparación de siloxanos modificados con poliéter de la fórmula (I) como emulsiones son preferentes emulsiones de aceite en agua que contienen un 5 a un 70 % en peso de siloxanos modificados con poliéter, un 1 a un 20 % en peso de emulsionantes y un 20 a un 94 % en peso de agua. Los procedimientos para la producción de emulsiones de silicona son conocidos por el especialista. La producción se efectúa habitualmente mediante agitación de todos los componentes, y en caso dado homogeneización subsiguiente con dispersadores de chorro, 10 homogeneizadores rotor-estator o rotor-rotor, molinos coloidales u homogeneizadores de alta presión. Se describen métodos para la elaboración de emulsiones, por ejemplo, en los documentos EP0093310, DE2555048, EP1132417.

En este caso se pueden emplear todos los emulsionantes que son conocidos por el especialista para la producción de emulsiones de polisiloxano, como por ejemplo emulsionantes aniónicos, catiónicos, anfóteros o no ionógenos.

- 15 Son emulsionantes aniónicos ejemplares, pero no limitados a los mismos: alquilsulfatos, en especial con 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo, alquil- y alquilariletersulfatos con 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo y 1 a 40 unidades óxietileno u oxipropileno. Sulfonatos, en especial alquilsulfonatos con 8 a 22 átomos de carbono, alquilarilsulfonatos con 8 a 22 átomos de carbono, mono- y diésteres de sales de sulfosuccinatos de ácidos carboxílicos con 8 a 22 átomos de carbono en la unidad alquilo, arilo, alcarilo o arilalquilo. Monoésteres y diésteres de ácido fosfórico y sus sales, en especial alquil- y alcarilsulfatos con 8 a 22 átomos de carbono en la unidad orgánica, alquileter- y alcarileterfosfatos con 8 a 22 átomos de carbono en la unidad alquilo o alcarilo y 1 a 40 20 unidades oxietileno. Como es bien sabido en el campo de emulsionantes, en el caso de emulsionantes aniónicos, los emulsionantes aniónicos pueden ser cationes metálicos alcalinos, amonio o aminas protonadas sustituidas, como las de trimetilamina o trietanolamina. Normalmente son preferentes iones amónicos, sódicos y potásicos.

- 25 Son emulsionantes catiónicos ejemplares, pero no limitados a los mismos: sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias con 8 a 24 átomos de carbono, con ácido acético, ácido sulfúrico, cloruro de hidrógeno y ácidos fosfóricos. Sales alquil- y alquilfenilamónicas cuaternarias, en especial aquellas que poseen 6 a 24 átomos de carbono, especialmente sus halogenuros, sulfatos, fosfatos y acetatos. Sales de alquilpiridinio, alquilimidazolío e alquil de alquiloxazolínio, en especial aquellas con una cadena de alquilo de hasta 18 átomos de carbono, especialmente sus halogenuros, sulfatos, fosfatos y acetatos.

- 30 Como emulsionantes anfóteros se ofrecen: aminoácidos con sustituyentes de cadena larga, como por ejemplo sales de N-alquildi(aminoetil)glicina o ácido N-alquil-2-aminopropiónico. Betaínas, como por ejemplo sales N-(3-acilamidopropil)-N,N-dimetilamónicas con un radical acilo con 8 a 20 átomos de carbono. Son emulsionantes no ionógenos ejemplares, pero no limitados a los mismos: condensados de polioxietileno de ácidos grasos o alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de carbono con hasta un 95 % en peso de contenido en oxietileno, referido al peso 35 molecular del emulsionantes; derivados de polioxietileno de fenoles con 6 a 20 átomos de carbono en el compuesto aromático y hasta un 95 por ciento de contenido en oxietileno; condensados de oxietileno de monoésteres de ácido graso de glicerina con 10 a 22 átomos de carbono y hasta un 95 por ciento de oxietileno; ésteres de sorbitano de ácidos grasos con 10 a 22 átomos de carbono; ésteres de polioxietilensorbitano de ácidos grasos con 10 a 22 átomos de carbono; amidas etoxiladas, aminas etoxiladas, polisiloxanos alcoxilados, copolímeros en bloques de 40 óxido de propileno, étileno, y/u otros epóxidos.

Las estructuras grasas citadas anteriormente representan habitualmente la parte lipófila de los emulsionantes. Un grupo graso habitual es un grupo alquilo de origen natural o sintético. Son grupos insaturados conocidos los restos oleilo, linoleilo, decenilo, hexadecenilo y dodecenilo. Son grupos saturados conocidos restos laurilo, estearilo, miristilo, palmitilo. En este caso, los grupos alquilo pueden ser cíclicos, lineales o ramificados.

- 45 En el caso de emulsionantes se puede emplear un emulsionante o una mezcla de varios emulsionantes diferentes, debiendo estar contenido preferentemente al menos un emulsionante no ionógeno, como por ejemplo ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos etoxilados lineales o ramificados, ésteres de ácido graso de sorbitano o ésteres de ácido graso de sorbitano etoxilados.

- 50 Además, a las emulsiones se pueden añadir como espesantes compuestos conocidos, como ácido poliacrílico, poliacrílatos, éteres de celulosa, como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, goma natural, como goma xantana, y poliuretanos, así como agentes conservantes, y otros aditivos habituales conocidos por el especialista.

En el procedimiento según la invención, las partículas se pueden tratar en un procedimiento de una etapa o de dos etapas. En el procedimiento de dos etapas, las partículas primarias se mezclan en la primera etapa con el siloxano modificado con poliéter de la fórmula (I).

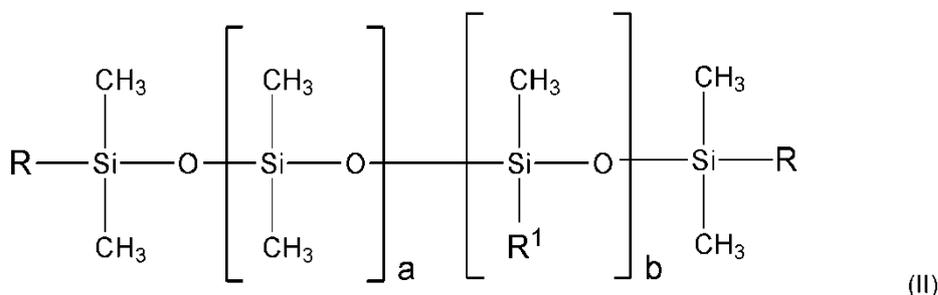
La primera etapa se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas hasta 60°C.

- 5 En la segunda etapa se molturan las partículas de la primera etapa. Son molinos preferentes molinos de chorro de vapor, molinos de púas, molinos de chorro de aire, molinos de cilindros o molinos tubulares de bolas.

La molturación se puede efectuar a presión normal o a presión elevada hasta 20 bar, preferentemente hasta 19 bar, 18 bar, 17 bar, 16 bar, 15 bar, 14 bar, 13 bar, 12 bar, 11 bar, 10 bar, 9 bar, 8 bar, 7 bar, 6 bar, 5 bar, 4 bar, 3 bar o hasta 2 bar.

- 10 Otro objeto de la presente invención es el empleo de partículas según el procedimiento para la producción de composiciones poliméricas.

Los siloxanos modificados con poliéter que motivan la invención se pueden producir mediante hidrosililación catalizada con metales nobles de los siloxanos de hidrógeno lineales o ramificados de la fórmula (II)



- 15 R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo,
 R¹ igual a hidrógeno,
 con las definiciones de restos e índices citadas anteriormente, con poliéteres insaturados en posición terminal, como se describen, por ejemplo, en el documento EP1520870.

- 20 Los poliéteres a hidrosililar satisfacen la fórmula (IIIa)



- 25 con las anteriores definiciones y preferencias de restos e índices, estando insaturado el resto Y en posición terminal, preferentemente con un doble enlace C=C, más preferentemente estando insaturado alílicamente respecto al oxígeno, en especial un éter alílico.

- 30 En una forma de realización preferente, para la síntesis de poliéteres se pueden emplear alcoholes iniciales que conducen a poliéteres ramificados, que presentan entonces dos o más cadenas de oxialquileo. Los alcoholes iniciales serían monoaliléter de trimetilolpropano o los monoaliléteres de glicerina. Según la invención son preferentes monoaliléteres de glicerina, en especial los monoaliléteres de glicerina sustituidos alílicamente en posición terminal.

- 35 Los siloxanos de hidrógeno empleados en la producción de siloxanos modificados con poliéter se pueden producir como se describe en el estado de la técnica, a modo de ejemplo en el documento EP1439200. Los poliéteres insaturados empleados se pueden producir partiendo de alcoholes iniciales insaturados según los procedimientos de alcoxilación alcalina conocidos por la literatura, o bajo empleo de catalizadores DMC como en el estado de la técnica, como se describe, a modo de ejemplo, en el documento DE102007057145.

- 40 Las composiciones según la invención, los empleos según la invención que contienen las composiciones según la invención y/o las partículas según la invención, y además el procedimiento según la invención para la producción de partículas, se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si se indican los siguientes intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener

mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente invención se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se indican datos en %, si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso. En el caso de composiciones, si no se indica lo contrario, los datos en % se refieren a la composición total. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de media másica (media ponderal). Si a continuación se indican valores de medición, si no se indica lo contrario, éstos valores de medición se determinan a una presión de 101325 Pa y a una temperatura de 25 °C.

Ejemplos:

Métodos generales y materiales:

10 Viscosidad:

La determinación de las viscosidades se efectuó por medio de un viscosímetro de husillo tipo Brookfield LV-DV-1+. Los viscosímetros de Brookfield son viscosímetros de rotación con juegos de husillos definidos como cuerpos de rotación. En el caso de los cuerpos de rotación se trata de un juego de husillos LV. Debido a la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura, las temperaturas de viscosímetro y líquido de medición se mantienen constantes exactamente a +/- 0,5 °C durante la medición. Otros materiales empleados, además del juego de husillos LV, serían un baño de agua termostático, un termómetro de 0 a 100°C y un cronómetro (valores de escala o mayores que 0,1 segundos). Para la medición se cargaron 100 ml de muestra en una botella de cuello ancho; se temperó y se midió sin burbujas de aire una vez efectuado un calibrado previo. Para la determinación de la viscosidad, el viscosímetro se posicionó respecto a la muestra de modo que el husillo se sumergía en el producto hasta la marca. La medición se desencadena con ayuda de una tecla de inicio, asegurándose que la medición se efectúe en el intervalo de medición conveniente de un 50 % (+/- 20%) del momento de giro mensurable como máximo, en caso contrario se debería un emplear un husillo apropiado. El resultado de la medición se emite en la pantalla del viscosímetro en mPas, proporcionando la división entre la densidad (g/ml) la viscosidad en la unidad [mm²/s].

25 Control de finura de grano:

a) Con grindómetro

La determinación se lleva a cabo según la norma DIN EN 21524 (correspondiente a la norma ISO 1525). Se agitaron convenientemente con la espátula 3 g de pastas blancas producidas según el ejemplo 5 (Z2) en un vaso de material sintético con la misma cantidad de DOP. Para la determinación de la finura se extendió la pasta diluida sobre la cuña de Hegman (grindómetro), en primer lugar sobre la cuña de Hegman en 0 a 100 µm, y después se extendieron las muestras correspondientes finas sobre la cuña de Hegman en 0 a 25 µm (firma Erichsen). Los valores de finura determinados visualmente se anotaron en µm.

b) Con ensayo de filtro de presión

La determinación del valor de filtro de presión se efectuó con la extrusora monohusillo Brabender Plasti-Corder LAB Station (diámetro/longitud de husillo: 30 mm/25D). Se emplearon diferentes paquetes de tamices de la firma GKD (PZ-Microdur 10 (finura de filtro 9 µm) y un tejido de apoyo con 315 µm de anchura de malla. La extrusora se calentó a una temperatura de 200°C. La temperatura del equipo filtrante se ajustó a 230°C. Tras lavado minucioso de la extrusora con LDPE se integró el alojamiento del filtro con el paquete de tamices. Tras emisión del granulado de mezcla básica a analizar y salida del material pigmentado en el bypass, se condujo la corriente de fusión a través del paquete de tamices y se inició el registro de datos de medición informatizado. Los datos de medición se registraron hasta la consecución de una presión máxima de 150 bar, o bien hasta una duración de 60 minutos en el caso de aumento de presión reducido. El rendimiento se situaba en 40 g/min.

Control de resistencia ignífuga

Para la determinación de la resistencia a las llamas de preparados de material sintético se producen cuerpos de ensayo con un grosor de 4 mm mediante moldeo por inyección. La determinación de la clase de fuego se efectúa según UL 94 (Unterwriter Laboratories). Se definen las siguientes clases de fuego:

V-0: sin combustión posterior más larga que 10 segundos, en el caso de 10 flameados, la suma de tiempos de combustión posterior no es mayor que 50 segundos, sin goteo ardiente, la muestra no se quema completamente, al final del flameado la muestra no se recuece durante más de 30 segundos.

V-1: al final del flameado la muestra no se recuece durante más de 60 segundos, en el caso de 10 flameados, la suma de tiempos de combustión posterior no es mayor que 250 segundos, demás criterios como en V-0.

V-2: debido al goteo ardiente se inflama el algodón, demás criterios como V-1. No clasificable (ncl): no cumple la clase de fuego V-2.

5 **Análisis espectroscópicos:**

El registro y la interpretación de espectros de NMR es conocido por el especialista. Como referencia indíquese el libro "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", A. Brandolini y D. Hills, 2000, Marcel Dekker, Inc. Los espectros se registraron con un espectrómetro Bruker Spectrospin a temperatura ambiente, la frecuencia de medición en el registro de espectros protónicos ascendía a 399,9 MHz, en el registro de espectros de ¹³C a 100,6 MHz, o bien en el caso de registro de espectros de ²⁹Si a 79,5 MHz.

Determinación de pesos moleculares, en especial de pesos moleculares promedio en peso Mw:

Los análisis cromatográficos de permeación en gel (GPC) se efectuaron con un aparato tipo 1100 de la firma Hewlett-Packard bajo empleo de una combinación de columnas SDV (1000/10000 Å, respectivamente 65cm, diámetro interno 0,8 cm, temperatura 30°C), THF como fase móvil con una tasa de flujo de 1 ml/min y un detector RI (Hewlett-Packard). El calibrado del sistema se efectuó frente a un patrón de poliestireno en el intervalo de 162 a 2.520.000 g/mol.

Determinación del contenido en SiH

Las determinaciones de los valores de SiH de los siloxanos de hidrógeno empleados, pero también las de las matrices de reacción, se efectúan respectivamente mediante volumetría de gases mediante la descomposición inducida con butilato sódico de cantidades de muestra pesadas como alícuota en una bureta de gases. Empleados en la ecuación de gases general, los volúmenes de hidrógeno medidos posibilitan la determinación del contenido en funciones de SiH activas en los eductos, pero también en las cargas de reacción, y de este modo permiten el control de la conversión. Se empleó una disolución de butilato sódico al 5 % en peso.

En los siguientes ejemplos, TP 6875 significa TEGOPREN® 6875, marca registrada de Evonik Industries AG, Essen.

25 **Ejemplo 1: síntesis**

Los poliéteres empleados (tabla 1, PE) presentan en los extremos de cadenas respectivamente un aliléter - (PE1 - PE8) o función viniléter (PE9) y un grupo hidroxilo (PE1 - PE9), y están caracterizados por diferentes proporciones másicas de oxietileno, oxipropileno y oxibutileno (proporciones másicas de EO/PO/BO, referidas a la parte de poliéter sin grupo alilo/vinilo) y pesos moleculares (Mw). El vinilpoliéter PE9 presenta un resto oxibutileno como fragmento con el índice o según la fórmula (III), en este caso igual a -O-(CH₂)₄-. Monoaliléter de glicerina, que se empleó en el poliéter PE10 y monoaliléter de trimetilolpropano, que se empleó en el poliéter PE11.

Tabla #1: composición de los poliéteres empleados

Poliéter	PO, [% en peso]	EO, [% en peso]	BO, [% en peso]	Mw [g/mol]
PE1	77	23		1057
PE2	80	20		518
PE3	100	0		414
PE4	68	32		1417
PE5	88	12		1336
PE6	72	28		1219
PE7	90	10		1180
PE8	80	10	10	1194
PE9	83	10	7	1194

ES 2 723 897 T3

Poliéter	PO, [% en peso]	EO, [% en peso]	BO, [% en peso]	Mw [g/mol]
PE10	90	10		1248
PE11	90	10		1298

Los siloxanos de hidrogeno empleados (tabla #2, SH) están caracterizados por diferentes contenidos en SiH y viscosidades.

Tabla #2: propiedades de los siloxanos de hidrógeno empleados

Siloxano de hidrógeno	Contenido en SiH, [mmol/g]	Viscosidad, 25°C, [mPa*s]
SH1	2,29	116
SH2	0,90	159
SH3	1,40	61
SH4	3,52	101

5 Los siloxanos modificados con poliéter (tabla #3, O) se produjeron por medio de hidrosililación según el siguiente procedimiento.

10 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG conectado, refrigerante de reflujo y termómetro interno, se dispusieron el siloxano de hidrógeno SH empleado y el PE hidroxifuncional insaturado en posición terminal empleado en proporción de 1,35 moles de alilpoliéter por equivalente molar de SiH, y se calentó bajo agitación a 70°C. Se añadieron 5 ppm de platino en forma de complejo $Pt_2(\text{diviniltetrametildisiloxano})_3$ (catalizador de Karstedt, 1,5 % de Pt en decametilciclopentasiloxano) con una jeringa. La conversión determinada mediante volumetría de gases era cuantitativa en el intervalo de 1 a 3 horas de tiempo de reacción posterior a 70-80°C. Tras filtración se obtuvieron líquidos de color ámbar, claros, viscosos.

15 Tabla #3: siloxanos producidos según el ejemplo 1, la mezcla indicada en O13 es una mezcla equimolar de los poliéteres indicados

Ejemplo	Siloxano de hidrógeno	Poliéter
O1	SH2	PE1
O2	SH2	PE5
O3	SH1	PE1
O4	SH2	PE3
O5	SH2	PE6
O6	SH3	PE1
O7	SH4	PE2
O8	SH1	PE2
O9	SH4	PE3
O10	SH4	PE1
O11	SH2	PE4
O12	SH2	PE7
O13	SH4	PE1 + PE5
O14	SH2	PE8
O15	SH2	PE9
O16	SH2	PE10
O17	SH2	PE11

Ejemplo 2: emulsiones

- En una disolución de emulsionante constituida por 40 g de ácido esteárico etoxilado, con un valor HLB de aproximadamente 18,8 g y 60 g de agua desmineralizada, se añadieron bajo cizallamiento (disco Mizer, 2000 rpm/min) 185 g de O12 en el intervalo de 20 minutos bajo refrigeración. A continuación se cizalló 20 minutos más.
- 5 Se produjo una pasta con viscosidad elevada. Después se añadieron bajo cizallamiento 214 g de agua desmineralizada en el intervalo de 10 minutos. Se obtuvo una emulsión blanca con una proporción de cuerpo sólido de aproximadamente un 45 % en peso. Para la conservación de la emulsión, al final se añade un 0,15 % de una disolución acuosa de un 20 % en peso de metilisotiazolinona (MIT).

Ejemplo 3: tratamiento superficial de partículas

- 10 V1: tratamiento de pigmentos inorgánicos en fase anhidra

Se añadieron 495 g de partículas a un mezclador Henschel, y después respectivamente 5 g de agente de tratamiento superficial (según la tabla #3: O1 a O17, así como agente de tratamiento superficial del estado de la técnica). A tal efecto se accionó el mezclador durante 15 minutos con una velocidad de 900 rpm, pudiéndose producir un calentamiento hasta 70°C.

- 15 Óxido de hierro: partícula P-FO-1 a P-FO-17

Carbonato de calcio: partícula P-KC-1 a P-KC-17

Talco, partícula P-T-1 a P-T-17

ATH, partícula P-ATH-1 a P-ATH-17

MDH, partícula P-MDHT-1 a P-MDHT-17

- 20 Además se produjeron partículas comparativas con ayuda de agentes de tratamiento superficial del estado de la técnica:

Agente de tratamiento superficial	Carbonato de calcio	Talco	ATH	MDH
Sin	P-KC-18	P-T-18	P-ATH-18	P-MDHT-18
TP 6875	P-KC-19	P-T-19	P-ATH-19	
Aceite de silicona 1000	P-KC-20	P-T-20	P-ATH-20	

V2: tratamiento de pigmentos inorgánicos en fase húmeda

- 25 La cantidad de agente de tratamiento superficial se refiere al contenido en producto sólido de la dispersión de pigmento, agente ignífugo, carga. En el tratamiento en húmedo, las proporciones cuantitativas indicadas se refieren al contenido en producto sólido en compuestos de la fórmula (I) en las suspensiones.

Ejemplo 4: producción de compuestos que contienen partículas modificadas superficialmente, que se produjeron análogamente al ejemplo 3

- 30 Con una extrusora Leistritz de 27 mm (extrusora de doble husillo de la firma Leistritz) se produjeron las siguientes recetas de compuesto de carga con 200 rpm:

Ingredientes	Masa [g]
Polipropileno, MFI 21	76,84
Partículas tratadas superficialmente	20
Irganox PS 802	0,6
Irganox 1010	0,2
Uvinul 4050	0,13

Ingredientes	Masa [g]
Uvinul 5050	0,13
Estearato de calcio	0,1
Mezcla básica de hollín	2

Resultan las composiciones Z-T-1 a Z-T-17 según la invención.

Resultan las composiciones Z-FO-1 a Z-FO-17 según la invención (óxido de hierro), las composiciones Z-FO-18 no según la invención (sin tratamiento superficial) a Z-FO-20 (que contiene las partículas comparativas P-FO-19 a P-FO-20).

5

Del mismo modo se producen compuestos ignífugos que contienen partículas de ATH tratadas superficialmente con la receta:

Ingredientes	Masa [g]
Scorene UL 0328	25,73
Exxon LL 1004 YP	12,67
Partículas tratadas superficialmente	61,4
Irganox 1010	0,2

Resultan las composiciones Z-ATH-1 a Z-ATH-17 según la invención (ATH), las composiciones Z-ATH-18 a Z-ATH-20 no según la invención (que contienen las partículas comparativas P-ATH-18 a P-ATH-20).

10

Del mismo modo se producen compuestos ignífugos que contienen partículas de MDH tratadas superficialmente con la receta:

Ingredientes	Masa [g]
Scorene UL 00328	23,05
Exxon LLDPE 1004 YP	11,35
Partículas tratadas superficialmente	61,4
Fusabond MB226	4
Irganox 1010	0,2

Resultan las composiciones Z-MDH-1 a 17 según la invención (MDH), las composiciones Z-MDH-23 a Z-MDH-28 no según la invención (que contienen las partículas comparativas P-MDH-23 a P-MDH-28).

15

Ejemplo 5: control de las propiedades de las partículas según el ejemplo 3 (determinación de la densidad aparente):

Para la determinación de la densidad aparente se añaden cantidades de muestra de 15 g o 30 g a una probeta de 100 ml a temperatura ambiente. Después de 10 minutos se leen los volúmenes. La densidad aparente se calcula como cociente de la cantidad de muestra y del volumen determinado.

20

En la siguiente tabla, los "*" T representan talco, ATH y MDH; es decir, las tres primeras partículas P-T-1, P-ATH-1 y P-MDH-1.

Partícula	Densidad aparente de talco (T) [g/ml]	Densidad aparente de ATH [g/ml]	Densidad aparente de MDH [g/ml]
P*-1	0,218	0,442	0,45
P*-2	0,217	0,431	0,47
P*-3	0,219	0,432	0,46
P*-4	0,220	0,436	0,42

Partícula	Densidad aparente de talco (T) [g/ml]	Densidad aparente de ATH [g/ml]	Densidad aparente de MDH [g/ml]
P*-5	0,216	0,432	0,44
P*-6	0,220	0,439	0,43
P*-7	0,219	0,440	0,45
P*-8	0,218	0,439	0,44
P*-9	0,217	0,438	0,43
P*-10	0,220	0,441	0,42
P*-11	0,220	0,440	0,45
P*-12	0,219	0,442	0,46
P*-13	0,218	0,438	0,43
P*-14	0,217	0,439	0,45
P*-15	0,219	0,441	0,44
P*-16	0,218	0,438	0,44
P*-17	0,220	0,435	0,45
P*-18 (sin)	0,214	0,429	0,41
P*-19 (TP 6875)	0,214	0,427	0,42
P*-20 (aceite de silicona 1000)	0,200	0,411	0,39

Ejemplo 6A: resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y tenacidad al impacto

5 Para poder valorar las propiedades mecánicas de los compuestos de carga se producen varillas acodadas mediante moldeo por inyección (firma Engel Deutschland). Se producen varas de tensión tipo 1A como se describe en la norma DIN ISO 527-2.

10 La resistencia a la tracción se efectuó por medio de un aparato de control de tracción de la firma Zwick (23°C, 50 % de humedad relativa del aire). Los parámetros de la máquina eran potencia previa = 20 N, velocidad hasta potencia previa = 1 mm/min, velocidad de control = 5 mm/min, longitud de sujeción = 120 mm y longitud de medición del sensor incremental = 80 mm, espesor del cuerpo de ensayo 4 mm, correspondientemente a la vara de tensión tipo 1A.

Tenacidad al impacto (Charpy):

Los controles se llevaron a cabo con un péndulo de choque de 5 J según la norma ISO 179.

Resultados de los controles mecánicos Z-T-18 y Z-ATH-18 son cuerpos de ensayo cuyas partículas no se trataron posteriormente.

Cuerpos de ensayo	Resistencia a la tracción σ_M [MPa]	Alargamiento de rotura ϵ_{tB} [%]	Tenacidad al impacto [kJ/m ²]
Z-T-1	26,3	25	6,05
Z-T-2	26,5	28	6,32
Z-T-3	26,6	29	5,94
Z-T-4	26,4	26	5,99
Z-T-5	26,5	18	6,05
Z-T-6	26,7	19	6,09
Z-T-7	27,0	23	6,32
Z-T-8	26,8	22	6,51
Z-T-9	26,9	24	6,09

Cuerpos de ensayo	Resistencia a la tracción σ_M [MPa]	Alargamiento de rotura ϵ_B [%]	Tenacidad al impacto [kJ/m ²]
Z-T-10	26,8	18	6,26
Z-T-11	26,9	19	6,39
Z-T-12	27,2	22	6,58
Z-T-13	27,2	26	5,99
Z-T-14	27,0	23	5,95
Z-T-15	26,6	25	5,99
Z-T-16	26,4	21	6,28
Z-T-17	26,9	20	6,42
Z-T-18	26,2	15	5,81
Ejemplo ATH	Resistencia a la tracción σ_M [MPa]	Alargamiento de rotura ϵ_B [%]	
Z-ATH-1	11,8	67	
Z-ATH-2	10,9	73	
Z-ATH-3	10,4	85	
Z-ATH-4	10,9	110	
Z-ATH-5	10,8	91	
Z-ATH-6	11,2	78	
Z-ATH-7	10,7	90	
Z-ATH-8	11,3	72	
Z-ATH-9	11,1	71	
Z-ATH-10	11,7	84	
Z-ATH-11	11,0	85	
Z-ATH-12	11,9	103	
Z-ATH-13	11,5	108	
Z-ATH-14	10,7	101	
Z-ATH-15	10,9	81	
Z-ATH-16	10,6	76	
Z-ATH-17	11,5	71	
Z-ATH-18	10,2	58	

Composiciones que contienen partículas de MDH tratadas superficialmente

5 Para poder valorar las propiedades mecánicas de los compuestos de carga, por medio de la extrusora monohusillo Brabender Plasti-Corder LAB Station (diámetro/longitud: 30 mm/25D) se produjeron continuamente bandas compuestas con 1,7 mm de espesor a partir de los compuestos elaborados según la anterior descripción por medio de una extrusora de doble husillo, y con una herramienta se recortaron varillas acodadas a partir de estas bandas compuestas, que proporcionan varillas tipo 5A según la norma DIN ISO 527-2.

10 La resistencia a la tracción se efectuó por medio de un aparato de control de tracción de la firma Zwick (23°C, 50 % de humedad relativa del aire). Los parámetros de la máquina eran potencia previa = 20 N, velocidad hasta potencia previa = 1 mm/min, velocidad de control = 5 mm/min, longitud de sujeción = 120 mm y longitud de medición del sensor incremental = 80 mm.

Las clases de fuego se examinaron en una cámara de combustión según la norma UL 94.

Z-MDHT-18: las MDH no estaban tratadas superficialmente.

Ejemplo MDH	Resistencia a la tracción σ_M [MPa]	Alargamiento de rotura ϵ_B [%]
Z-MDHT-1	12,1	220
Z-MDHT-2	12,0	200
Z-MDHT-3	12,3	180
Z-MDHT-4	12,5	190
Z-MDHT-5	11,9	220
Z-MDHT-6	12,0	210
Z-MDHT-7	12,1	200
Z-MDHT-8	12,4	200
Z-MDHT-9	12,3	200
Z-MDHT-10	12,0	220
Z-MDHT-11	11,7	220
Z-MDHT-12	12,2	210
Z-MDHT-13	12,0	210
Z-MDHT-14	11,9	180
Z-MDHT-15	11,9	190
Z-MDHT-16	12,2	210
Z-MDHT-17	12,3	220
Z-MDHT-18	10,8	160

Ejemplo 6B: Clase de fuego

Se examinan siempre 5 especímenes (cuerpos de ensayo), siendo éstos también las varillas tipo 1A producidas previamente para la mecánica.

- 5 Se examinan análogamente especímenes con un 59 y un 61,4 %, como se describe en la norma UL 94. Las clases de fuego se examinaron en una cámara de combustión según la norma UL 94, y se indica la clase de fuego con el número de pieza de ensayo que aprueban V2, V1 o V0, o se indican en caso dado con no aprobado, si no se obtiene ninguna de las clases.

- 10 Z-ATH-18 se basa en una composición cuyas partículas de ATH no estaban tratadas superficialmente. Z-ATH-19 se basa en composiciones cuyas partículas se trataron con aceite de silicona según el estado de la técnica.

Ejemplo ATH	Clase de fuego 59%	61,4%
Z-ATH-1	5x V0	5xV0
Z-ATH-2	4xV0, 1xV1	5xV0
Z-ATH-3	5x V0	5xV0
Z-ATH-4	4xV0, 1xV1	5xV0
Z-ATH-5	4xV0, 1xV1	5xV0
Z-ATH-6	5x V0	5xV0
Z-ATH-7	5x V0	5xV0
Z-ATH-8	4xV0, 1xV1	5xV0
Z-ATH-9	5x V0	5xV0
Z-ATH-10	5x V0	5xV0
Z-ATH-11	5x V0	5xV0
Z-ATH-12	5x V0	5xV0

Ejemplo ATH	Clase de fuego 59%	61,4%
Z-ATH-13	4xV0, 1xV1	5xV0
Z-ATH-14	4xV0, 1xV1	5xV0
Z-ATH-15	5x V0	5xV0
Z-ATH-16	5x V0	5xV0
Z-ATH-17	4xV0, 1xV1	5xV0
Z-ATH-18	no aprobado	2xV0, 3xV1
Z-ATH-19	no aprobado	2xV2, 3xV1

De los resultados se puede extraer que se alcanza la clase de fuego V-0, aunque esté incluido un contenido menor en agente ignífugo (ATH) en el compuesto.

5 **Ejemplo 6C: MFI (Melt Flow Index) y absorción de agua de partículas de MDH tratadas posteriormente en seco (compuesto ignífugo)**

Para la determinación de la absorción de agua, en este caso se inyectaron las varillas de tensión descritas que corresponden al tipo 1A, es decir, no las cintas extrusionadas relacionadas resultantes en el tipo 5A recortado. Las piezas de ensayo se almacenan en el horno durante 14 días a 80°C y después se indica el aumento de peso en %.

10 El control de MFI se efectúa por medio de la norma DIN EN ISO 1133 con el aparato Meltfixer der Firma SWO Polymertechnik GmbH.

Z-MDHT-18 se basa en una composición cuyas partículas no se trataron superficialmente.

Ejemplo MDH	MFI a 190°C/21,6kg	Absorción de agua en %
Z-MDHT-1	7,58	0,34
Z-MDHT-2	8,31	0,38
Z-MDHT-3	8,02	0,33
Z-MDHT-4	7,79	0,38
Z-MDHT-5	7,91	0,40
Z-MDHT-6	8,31	0,29
Z-MDHT-7	8,09	0,31
Z-MDHT-8	7,88	0,36
Z-MDHT-9	7,81	0,29
Z-MDHT-10	8,54	0,28
Z-MDHT-11	9,01	0,29
Z-MDHT-12	8,87	0,26
Z-MDHT-13	7,69	0,26
Z-MDHT-14	7,42	0,28
Z-MDHT-15	7,92	0,27
Z-MDHT-16	8,03	0,34
Z-MDHT-17	7,56	0,39
Z-MDHT-18	6,72	0,55

15 De los valores se puede extraer que, mediante el tratamiento superficial de partículas, la absorción de agua de las composiciones según la invención ha descendido a menos de un 0,45 %. La fluidez ha aumentado en al menos un 5 % respecto a las composiciones basadas en partículas no tratadas.

V4 Método de pasta líquida:

V4A: producción de pastas pigmentarias con pigmentos modificados superficialmente

- 5 Para la producción de pastas líquidas se utilizan pigmentos que se han revestido previamente con los compuestos de la fórmula (I) mediante modificación en la fase anhidra. Se tratan posteriormente 98 g de pigmento con 2 g de siloxanos modificados con poliéter, y a tal efecto se emplea el equipo Henschel citado anteriormente. A continuación se pesan 80 g de un aceite de soja epoxidado (por ejemplo Epoxol D 44, firma FACI) con 20 g de pigmento azul 15:3, que se revistió con los compuestos según la invención (por ejemplo Heliogenblau K 7090, firma BASF) en una botella de polvo de 250 ml, y se dispersan 5 minutos a 2500 rpm con un engranaje en H con disco disolvedor.

Control de pastas líquidas

- 10 Para la determinación de la finura se extienden 3 g de pasta pigmentaria producida sobre la cuña de Hegman (grindómetro) 0 - 25 µm (firma Erichsen). Los valores de finura determinados visualmente se anotaron en µm.

Una finura de más de 15 µm muestra una dispersión deficiente.

Determinación de la granularidad: Z-P-18 es una pasta cuyas partículas no se trataron superficialmente, Z-P-19 es una pasta cuyas partículas se trataron superficialmente con aceite de silicona según el estado de la técnica.

Ejemplo (Heliogenblau)	Finura [µm]
Z-P-1	13
Z-P-2	12
Z-P-3	12
Z-P-4	12
Z-P-5	13
Z-P-6	13
Z-P-7	12
Z-P-8	12
Z-P-9	12
Z-P-10	12
Z-P-11	12
Z-P-12	12
Z-P-13	13
Z-P-14	13
Z-P-15	12
Z-P-16	13
Z-P-17	12
Z-P-18	18
Z-P-19	25

- 15 Composiciones producidas mediante mezclado de polímeros con partículas y agentes de tratamiento superficial en un paso de procedimiento

V5B: producción de pastas pigmentarias en las que las partículas no modificadas se dispersan en una mezcla de fase continua y poliéteres especiales alcoxilados

- 20 Para la producción de pastas pigmentarias, como alternativa a mezclas básicas pigmentarias se producen pastas pigmentarias según las siguientes recetas: el empleo de aditivos de la fórmula (I) conduce a composiciones según la invención.

ES 2 723 897 T3

Los componentes se introducen en una botella de polvo de 250 ml junto con 200 g de perlas de vidrio (diámetro 2 mm), y se dispersan 2 h en Scandex (firma Lau GmbH).

Ingredientes	Pasta 1	Pasta 2	Pasta 3	Pasta 4
Aceite de colza	78	78		
Ftalato de diisononilo			78	78
Azul de ftalocianina (Heliogenblau K 7090, BASF)	20		20	
Pigmento rojo 57:1 (Irgalite® Rubine K 4270 FP, BASF)		20		20
Aditivo (compuesto de la formula (I))	2	2	2	2

Piezas termoplásticas moldeadas por inyección a base de polipropileno

- 5 Para determinar el poder de coloración y la calidad de dispersión de las pastas indicadas en la tabla #20 se producen placas mediante moldeo por inyección (firma Engel Deutschland) de 6x6x0,2 cm de tamaño. A tal efecto se mezclan 400 g de polipropileno (MFI 20) con 16 g de mezcla básica blanca (contenido en TiO₂ = 50 %) y 4 g de pasta pigmentaria en bolsa de PE, y se valora la pieza moldeada por inyección mediante colorimetría.

Valoración colorimétrica y cálculo de la intensidad de color:

- 10 Se determinan los valores colorimétricos de las placas producidas por medio de fotómetro espectral (SP 68, X-Rite). Los resultados se indican en la tabla #20 como valores L-a-b. Al mismo tiempo se calcula la intensidad de color en comparación con una muestra de referencia. Cuanto mejor se dispersa el pigmento en la fase, tanto más elevada es la intensidad de color en comparación con la muestra de referencia. La muestra de referencia se determina con un 100 % por definición.
- 15 Tabla #20: se determinaron los valores indicados bajo empleo de la pasta 1, ZZ-P-18 se basa en una composición que no contiene ningún compuesto de la fórmula (I).

Ejemplo	L*	a*	b*	Intensidad de color [%]
ZZ-P-1	61,76		-37,26	108
ZZ-P-2	61,33		-37,21	109
ZZ-P-3	61,19	-20,92	-37,37	109
ZZ-P-4	60,78		-37,10	112
ZZ-P-5	61,35		-37,09	109
ZZ-P-6	60,60		-37,13	113
ZZ-P-7	60,50		-36,92	116
ZZ-P-Z8	60,34	-20,69	-37,13	116
ZZ-P-9	60,58		-36,89	115
ZZ-P-10	61,75		-37,02	108
ZZ-P-11	61,55		-37,18	109
ZZ-P-12	60,37	-20,62	-36,78	116
ZZ-P-13	60,41		-36,95	116
ZZ-P-14	60,78		-37,01	112
ZZ-P-15	60,87		-37,14	112
ZZ-P-16	61,45		-37,42	108
ZZ-P-17	61,40		-37,15	109
ZZ-P-18	62,45	-20,82	-35,83	100

Como se puede identificar claramente en los valores, mediante los siloxanos modificados con poliéter según la descripción, la intensidad de color aumenta en al menos un 8 %, y la dispersión mejor se evidencia no solo en ello, sino también en los valores de claridad L* reducidos, que son típicos de un pigmento azul mejor dispersado. Ya que

20

el valor de rojo a* apenas varía y es menos característico, en este caso éste no se indica para todas las composiciones, y el valor de azul b* se indica igualmente solo para completar el estudio.

V5C Producción de pastas pigmentarias para aplicaciones de espuma de PU

- 5 Los componentes se introducen en una botella de polvo de 250 ml junto con 200 g de perlas de vidrio (diámetro 2 mm), y se dispersan 4 h en Scandex (firma Lau GmbH).

Las pastas pigmentarias se producen según la siguiente receta:

	Pasta
Poliol (Caradol ED-03)	70 g
Hollín tratado superficialmente (Monarch 800, Cabot)	
Hollín (Monarch 800, Cabot)	20 g
Aditivo (compuesto de la fórmula (I))	10 g

- 10 Para la producción de espumas de PU se mezclan y se espuman en un vaso de material sintético los siguientes componentes. Una vez concluido el tiempo de reacción se sierran placas a partir de esta espuma y se calcula la intensidad de color por medio de fotómetro espectral (SP 68, X-Rite). Como muestra de referencia se selecciona una espuma con una pasta sin aditivo, que se define con un 100 % de intensidad de color.

Producción de una espuma de PU para la valoración de la calidad de dispersión, que se valora por medio del desarrollo de intensidad de color:

Ingredientes	Masa [g]
Polieterpoliol OHZ: 47 (Varanol CP 3322; Dow)	100,00
Catalizador metálico (Kosmos 29, Evonik)	0,22
Tegostab BF 2370, Evonik	1,00
Agua	5,00
Dimetiletanolamina	0,15
Diisocianato de tolilo	58,40
Varonate T-80, Dow	
Pasta de pigmento	1,00

- 15 La composición Z-R-18 no contenía ningún compuesto de la fórmula (I), la composición Z-R-19 contenía aceite de silicona.

Ejemplo	Intensidad de color [%]
Z-R-1	108
Z-R-2	107
Z-R-3	108
Z-R-4	111
Z-R-5	110
Z-R-6	115
Z-R-7	110
Z-R-Z8	109
Z-R-9	108
Z-R-10	109
Z-R-11	109
Z-R-12	112

Ejemplo	Intensidad de color [%]
Z-R-13	109
Z-R-Z14	112
Z-R-15	113
Z-R-16	110
Z-R-17	109
Z-R-18	100
Z-R-19	78

La intensidad de color aumenta al menos en un 7 %, mientras que el empleo de un aceite de silicona hidrofobizado en la pasta de hollín conduce incluso a una clara reducción de la aptitud para coloración de una espuma de PU, lo que se puede comprobar ya en la elevada viscosidad de la pasta.

- 5 V6: modificación superficial de agentes ignífugos en la extrusión/composición de partículas no modificadas con los siloxanos especiales alcoxilados

Con una extrusora Leistritz de 27 mm (extrusora de doble husillo de la firma Leistritz) se produjeron con 200 rpm las siguientes recetas de compuesto ignífugo, producida según la siguiente composición.

Ingredientes	Masa [g]
Escorene UL 00328	23,05
Exxon LLDPE 1004 YP	11,35
Partículas no tratadas superficialmente (MDH)	61,4
Fusabond MB226	4
Irganox 1010	0,2
Aditivo (compuesto de la fórmula (I))	1,0

- 10 La composición Z-MDHB-18 se basa en una composición de la anterior tabla sin adición de aditivo.

Ejemplo MDH	MFI
Z-MDHB-1	7,96
Z-MDHB-2	7,59
Z-MDHB-3	7,59
Z-MDHB-4	7,85
Z-MDHB-5	7,58
Z-MDHB-6	7,77
Z-MDHB-7	7,95
Z-MDHB-8	7,82
Z-MDHB-9	7,58
Z-MDHB-10	7,99
Z-MDHB-11	7,91
Z-MDHB-12	7,68
Z-MDHB-13	7,54
Z-MDHB-14	7,87
Z-MDHB-15	8,01
Z-MDHB-16	7,55
Z-MDHB-17	7,68
Z-MDHB-18	6,72

V7: tratamiento superficial de pigmentos en la extrusión de mezcla básica como procedimiento, por ejemplo para los pigmentos

5 Las mezclas se elaboran en una extrusora de doble husillo de la firma Leistritz (modelo: Micro 27 GL 40D) a 200 rpm.

La producción de las preparaciones pigmentarias se efectuó mediante mezclado previo de los componentes individuales en mezcla previa según la siguiente formulación:

	Mezcla básica 1	Mezcla básica 2
Homopolímero de polipropileno MFI = 55 (230°C/2,16 kg) (PPH 11012, Total)	56 g	56 g
Pigmento azul 57:1 (Heliogenblau D 6902, BASF)	40 g	
Pigmento rojo 202 (Cromophtal® Magenta P, BASF)		40 g
Aditivo (compuesto de la fórmula (I))	4 g	4 g

Control de la dispersabilidad de partículas tratadas superficialmente

10 E2: control de la mezcla básica en ensayo de filtro de presión

15 La determinación del valor de filtro de presión se efectuó con la extrusora monohusillo Brabender Plasti-Corder LAB Station (diámetro/longitud de husillo: 30 mm/25D). Se empleó un paquete de tamices de la firma GKD con un PZ-Microdur 10 (finura de filtro 9 µm) y un tejido de apoyo con 315 µm de anchura de malla. La extrusora se calentó a una temperatura de 200°C. La temperatura del equipo filtrante se ajustó a 230°C. Tras lavado minucioso de la extrusora con LDPE se incorporó el alojamiento del filtro con el paquete de tamices. Tras emisión del granulado de mezcla básica a analizar y salida del material pigmentado en el bypass, se condujo la corriente de fusión a través del paquete de tamices y se inició el registro de datos de medición informatizado. Los datos de medición se registraron hasta la consecución de una presión máxima de 150 bar, o bien hasta una duración de 60 minutos en el caso de aumento de presión reducido. El rendimiento se situaba en 40 g/min.

20 La medida de la calidad de dispersión es el valor de filtro de presión (DF), que se calcula según la siguiente fórmula:

$$DF = \frac{(p_{max} - p_0) \times F \times 100}{(t \times K \times G)} \quad [\text{bar} \times \text{cm}^2 / \text{g}]$$

25 p_{max} : presión final [bar]
 p_0 : presión inicial [bar]
 F: superficie de filtro = 6,16 cm²
 t: tiempo de medición [min]
 K: concentración [% en peso] de pigmento, referido a la composición total
 G: rendimiento [g/min]

Valores de filtro de presión de la mezcla básica 1 (Heliogenblau, D6911)

Ejemplo	Valor de filtro de presión
Z-HB-1	0,99
Z-HB-2	1,29
Z-HB-3	1,34
Z-HB-4	0,89
Z-HB-5	1,27
Z-HB-6	1,56
Z-HB-7	1,49
Z-HB-8	1,22

Ejemplo	Valor de filtro de presión
Z-HB-9	0,97
Z-HB-10	0,89
Z-HB-11	1,11
Z-HB-12	1,01
Z-HB-13	1,43
Z-HB-14	1,29
Z-HB-15	1,53
Z-HB-16	1,33
Z-HB-17	1,09
Z-HB-18	3,4

Cuanto menor es el valor de filtro de presión, tanto mejor es la dispersión del pigmento en el polímero. Valores de filtro de presión $\geq 2 \text{ bar} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ muestran una dispersabilidad deficiente.

- 5 Control de la calidad de dispersión mediante determinación de la intensidad de color en la pieza moldeada por inyección

- 10 Para valorar la calidad de dispersión de las mezclas básicas producidas se mezclan 300 g de polipropileno indicado anteriormente con 8,6 g de una mezcla básica blanca (70 % de contenido en TiO_2) y 3 g de mezcla básica pigmentaria, y mediante moldeo por inyección (firma Engel Deutschland) se producen placas de 6 cm x 6 cm x 0,2 cm de tamaño, y a continuación se miden colorísticamente según el sistema de color CIE-Lab. Cuanto más elevada es la intensidad de color en comparación con una muestra de referencia, tanto mejor es la distribución del pigmento, o bien tanto menor es la proporción de aglomerado en la mezcla básica que sirve como base. Como comparación, la intensidad de color de las muestras de referencia se determina con un 100 % por definición. La muestra de referencia Z-HB2-18 se ha producido sin aditivo.

Ejemplo	Intensidad de color [%]
Z-HB2-1	112
Z-HB2-2	118
Z-HB2-3	112
Z-HB2-4	114
Z-HB2-5	110
Z-HB2-6	116
Z-HB2-7	115
Z-HB2-8	118
Z-HB2-9	112
Z-HB2-10	117
Z-HB2-11	123
Z-HB2-12	121
Z-HB2-13	118
Z-HB2-14	110
Z-HB2-15	113
Z-HB2-16	115
Z-HB2-17	110
Z-HB2-18	100

- 15 De los valores de la anterior tabla se puede extraer que las intensidades de color han aumentado en al menos un 10 % mediante los aditivos de la fórmula (I).

Control de la mezcla básica en láminas planas de polímero:

5 Se extrusieron las mezclas básicas de la anterior tabla para dar láminas según el siguiente procedimiento. A tal efecto se diluyeron las mezclas básicas con granulado de LDPE (polvo de polímero PP 11012) a una concentración de un 10 % en peso de pigmento. A tal efecto se introdujeron mezcla básica y granulado de polímero en una bolsa de material sintético y se agitaron a mano 0,5 minutos. Después se produjeron láminas de las mezclas por medio de la extrusora monohusillo Brabender Plasti-Corder LAB Station (diámetro/longitud de husillo: 30 mm/25D) con dispositivo de soplado de láminas. El cordón laminar se estiró sobre una banda transportadora, se enfrió y se arrolló.

10 A partir del cordón laminar se evaluaron 5 piezas de aproximadamente 50 cm de longitud (10 cm de anchura y 150 micrómetros de espesor). La valoración se efectuó al trasluz respecto al número de aglomerados no dispersados. En este caso, el tamaño de las motas, que están constituidas por aglomerados no dispersados completamente, no tiene ninguna influencia sobre la calificación.

15 Los resultados se califican en un sistema de cinco etapas, siendo la nota 1 ninguna o un máximo de 1 mota por pieza, la nota 2 motas aisladas (2-3 motas por pieza), la nota 3 un número moderado (4 – 6 motas por pieza), la nota 4 muchas motas, la nota 5 muchísimas motas (> 10 motas). Las 5 piezas valoradas se reúnen al final para dar un número entero, o en caso dado se indica la calificación, por ejemplo, con 1,5, si el número de motas por lámina permitiera una calificación de 1 o 2.

Ejemplo	Nota
Z-F-1	1,5
Z-F-2	1,5
Z-F-3	1,5
Z-F-4	1,5
Z-F-5	2
Z-F-6	2
Z-F-7	1,5
Z-F-8	2
Z-F-9	1,5
Z-F-10	2
Z-F-11	2
Z-F-12	1,5
Z-F-13	2
Z-F-14	2
Z-F-Z15	2
Z-F-16	1,5
Z-F-17	1,5
Z-F-18	5

Control en resinas de poliéster insaturadas cargadas con agente ignífugo ATH (UPES según Römpp)

Correspondientemente a la siguiente receta se mezclan los componentes en el disolventor y se dispersan durante 10 minutos con 3000 rpm en una olla dispersante, en la que el disco Dispermat tenía 2/3 del diámetro de la olla.

Ingredientes	Función	Receta 1 [g]
Distitron 416B1V12 (firma Polynt/Italien)	Resina de poliéster	35,0
Apyral 24 (firma Nabaltec AG, Alemania)	Hidróxido de aluminio	65,0
Butanox M 50 (firma Akzo Nobel)	Endurecedor	1,0

ES 2 723 897 T3

Ingredientes	Función	Receta 1 [g]
Accelerator NL 49 P (firma Akzo Nobel)	Acelerador	0,3
Aditivo		
Compuestos de la fórmula (I)		0,5

Las mezclas resultantes se cueban en moldes para obtener varillas acodadas según la norma DIN ISO 527-2, varillas tipo 5A

5 La resistencia a la tracción se efectuó por medio de un aparato de control de tracción de la firma Zwick (23°C, 50 % de humedad relativa del aire). Los parámetros de la máquina eran potencia previa = 20 N, velocidad hasta potencia previa = 1 mm/min, velocidad de control = 5 mm/min, longitud de sujeción = 55 mm y longitud de medición del sensor incremental = 25 mm.

10 Además se colaron placas de 6cm x 6cm de tamaño, con 2 mm de espesor de capa, que se emplean después como cuerpos de ensayo para la resistencia al rayado, y en las que se determina el valor de claridad antes y después de rayado, para determinar la resistencia al rayado como valor Delta L.

15 El control de la resistencia al rayado se efectúa según la norma GMW 14688, sección A. Como aparato de ensayo se emplea un Scratch Hardness Tester 430 P de la firma Erichsen, Hemer. Se tensa en el aparato una placa de ensayo con 6 x 6 cm. Con una punta de prueba, que tiene una esfera de 1,0 mm de diámetro, se raspan arañazos de 40 mm de longitud a distancia de 2 mm, con una velocidad de 1000 mm/min, en la placa. Después de 20 arañazos se gira la placa en 90° y se hacen de nuevo 20 arañazos. La rejilla resultante sirve para la valoración de la resistencia al rayado.

20 Para la valoración metrológica de la resistencia al rayado se mide la placa colorimétricamente por medio de fotómetro espectral (SP 62, X-Rite) antes de la fijación en el aparato. Tras el control se efectúa una segunda medición. Se mide respectivamente el valor de claridad (L*) y se recurre a la diferencia de ambos valores L como valor delta-L para la valoración.

Cuanto menor es el valor Delta L, tanto mejor es la resistencia al rayado.

La composición Z-UPES-18 se basa en una composición, que no contenía ningún compuesto de la fórmula (I).

Ejemplo UPES-ATH	Resistencia al rayado Delta L	Resistencia a la tracción σ_M [MPa]	Alargamiento de rotura ϵ_B [%]
Z-UPES-1	1,43	24,6	6,8
Z-UPES-2	1,28	24,8	7,2
Z-UPES-3	0,79	24,9	6,8
Z-UPES-4	0,58	24,3	7,9
Z-UPES-5	0,89	24,5	8,1
Z-UPES-6	1,23	24,6	7,5
Z-UPES-7	1,45	24,5	8,9
Z-UPES-8	1,21	25,1	7,7
Z-UPES-9	1,09	25,3	7,9
Z-UPES-10	0,89	25,6	8,1
Z-UPES-11	0,97	25,7	8,5
Z-UPES-12	0,96	25,8	7,6
Z-UPES-13	0,95	24,9	8,1
Z-UPES-14	0,94	26,1	8,0
Z-UPES-15	1,22	26,0	7,5
Z-UPES-16	1,09	25,0	7,2

ES 2 723 897 T3

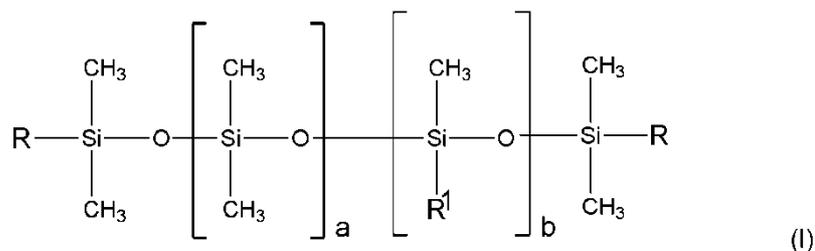
Ejemplo UPES-ATH	Resistencia al rayado Delta L	Resistencia a la tracción σ_M [MPa]	Alargamiento de rotura ϵ_B [%]
Z-UPES-17	1,06	24,8	7,9
Z-UPES-18 (muestra en blanco)	2,08	24,1	5,1

Los valores muestran la clara mejora de la resistencia al rayado de las composiciones según la invención.

REIVINDICACIONES

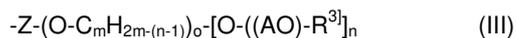
1.- Composiciones poliméricas que contienen

- 5 a) partículas sólidas,
 b) al menos un polímero, seleccionado a partir de termoplásticos o durómeros,
 c) al menos un compuesto de la fórmula (I),



con

- 10 R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo, preferentemente metilo,
 R¹ igual o diferente a un resto poliéter de la fórmula (III),



15 con

Z igual a un resto alquileo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono,

m 2 a 4,

n 1 a 3,

o 0 o 1,

20 AO igual o diferente a un resto oxialquileo que contiene restos oxietileno, oxipropileno y/u oxibutileno,

R³ igual o diferente a hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,

a 20 a 200,

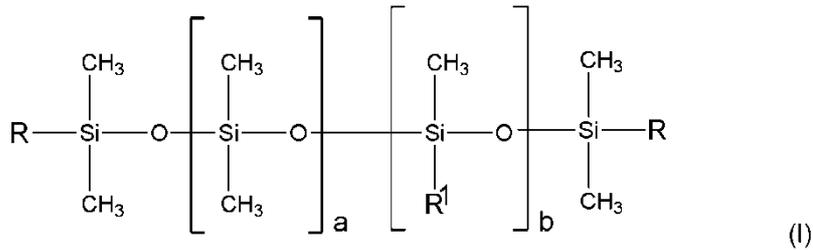
b 1 a 50,

25 con la condición de que b sea al menos 3 si ninguno de los restos R es igual a R¹,

d) opcionalmente otros componentes.

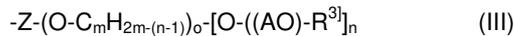
2.- Composiciones poliméricas según la reivindicación 1, caracterizadas por que

- c) es al menos un compuesto de la fórmula (I),



con

- 5 R igual a metilo,
R¹ igual o diferente a un resto poliéter de la fórmula (III),



con

- 10 Z igual a un resto alquileno ramificado o no ramificado con 3 átomos de carbono,

m 3,

n 1 o 2, de modo especialmente preferente 1,

o 0,

AO igual o diferente a un resto oxialquileno que contiene restos oxietileno, oxipropileno y/u oxibutileno,

- 15 R³ igual o diferente a hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,

a 20 a 200, preferentemente de 30, de 40, de 50, de 60 a 170, a 160, a 150, a 140, a 130, a 120, a 110, y de modo especialmente preferente 70 a 100,

b 1 a 50, bevorzugt de 2, de 3, de 4 a 30, a 25, a 20, y de modo especialmente preferente 5 a 15,

- 20 con la condición de que b sea al menos 3 si ninguno de los restos R es igual a R¹.

3.- Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que

R¹, igual o diferente, es un $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{EO}_x-\text{PO}_y-\text{BO}_z-\text{R}^3$,

con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,

EO es oxietileno,

- 25 PO es oxipropileno,

BO es oxibutileno,

x es 0 a 20, preferentemente 3 a 15, de modo especialmente preferente 4 a 10,

y es 5 a 100, preferentemente 8 a 50, de modo especialmente preferente 10 a 30,

z es 0 a 20,

p es igual a 2 hasta 4, preferentemente 2 y/o 3.

y R³ se define como en la reivindicación 1.

4.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que la proporción numérica de índice a respecto a índice b es igual a 8 hasta 18, preferentemente 9 a 15, y en especial 10 a 12.

5 5.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizadas por que el índice x es entre 0,05 y 1,2 veces la suma de índices (y + z), preferentemente entre 0,07 y 0,8 veces, en especial entre 0,1 y 0,5 veces.

10 6.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que están contenidos compuestos de la fórmula (I) con un contenido determinado de un 0,05 a un 10 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 5 % en peso, de modo más preferente de un 0,5 a un 3 % en peso, en especial de un 1 a un 2,5 % en peso, referido a la composición total.

7.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que las partículas son partículas pigmentarias colorantes.

15 8.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que las partículas, con excepción de dióxido de titanio, sulfato de bario, sulfuro de cinc y litopones, se han tratado con compuestos de la fórmula (I) antes de la mezcla con el componente b).

20 9.- Composiciones según la reivindicación 8, caracterizadas por que los compuestos de la fórmula (I) están incluidos con un contenido de un 0,01 a un 3 % en peso, preferentemente un 0,05 a un 2 % en peso, más preferentemente un 0,1 a un 2 % en peso, y en especial preferentemente de un 0,15 a un 1 % en peso, referido a la masa de partícula como parte de la composición.

10.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas por que las composiciones presentan partículas seleccionadas a partir de ATH y MDH.

25 11.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas por que las composiciones presentan una reducción de la absorción de agua de un 25 % frente a las composiciones que no contienen un compuesto de la fórmula (I).

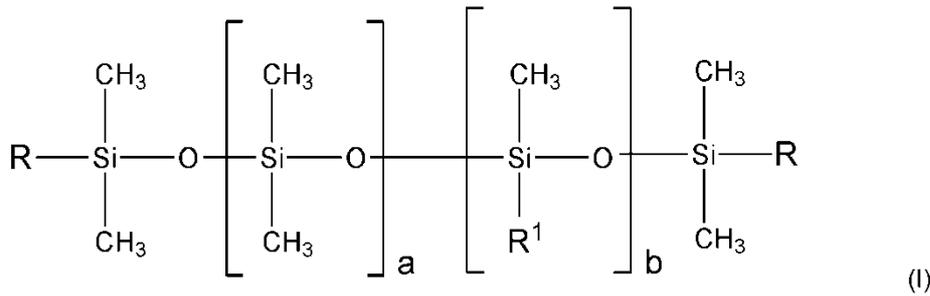
12.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas por que las composiciones presentan un MFI que sitúa al menos un 10 % por encima del MFI que se determinó con la misma composición, que contenía las mismas partículas en forma no tratada superficialmente.

30 13.- Empleo de composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 10 como composiciones ignífugas, caracterizado por que las composiciones contienen partículas de ATH o partículas de MDH.

14.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizadas por que las composiciones son mejores en al menos una clase de fuego de UL 94 frente a las composiciones que no contienen un compuesto de la fórmula (I).

35 15.- Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas por que las composiciones presentan propiedades mecánicas mejoradas.

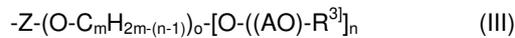
16.- Procedimiento para el tratamiento superficial de partículas, con excepción de partículas de dióxido de titanio, sulfato de bario, sulfuro de cinc y litopones, caracterizado por que las partículas primarias, en el tratamiento, se ponen en contacto con al menos un compuesto de la fórmula (I)



con

5

R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo,
R¹ igual o diferente a un resto poliéter de la fórmula (III),



10 con

Z igual a un resto alquileo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente 3 átomos de carbono,

m 2 a 4, preferentemente 3,

n 1 a 3, preferentemente 1 o 2, de modo especialmente preferente 1,

15 o 0 o 1, preferentemente 0,

AO igual o diferente a un resto oxialquileo que contiene restos oxietileno, oxipropileno y/u oxibutileno,

R³ igual o diferente a hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

y con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,

a 20 a 200,

20 b 1 a 50,

con la condición de que b sea al menos 3 si ninguno de los restos R es igual a R¹,

empleándose los compuestos de la fórmula (I) con una proporción de un 0,01 a un 2 % en peso, referido a la masa de partículas primarias a tratar.

17.- Empleo de partículas según la reivindicación 16 para la producción de composiciones poliméricas.