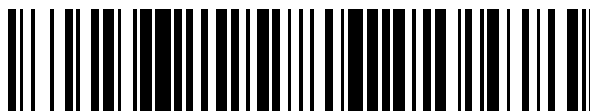


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 045**

51 Int. Cl.:

|                  |           |
|------------------|-----------|
| <b>C08J 9/00</b> | (2006.01) |
| <b>C08J 9/04</b> | (2006.01) |
| <b>C08K 3/26</b> | (2006.01) |
| <b>C08K 9/00</b> | (2006.01) |
| <b>C08K 9/04</b> | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/EP2012/074120**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13083492**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12791812 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2788412**

54 Título: **Cargas para productos poliméricos rígidos espumados**

30 Prioridad:

**06.12.2011 US 201161567270 P**  
**05.01.2012 EP 12150304**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAYMOND, EDWARD y**  
**LEWIS, RABUN WALKER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 727 045 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

Cargas para productos poliméricos rígidos espumados

La presente invención se refiere a una composición de resina para preparar productos poliméricos rígidos espumados, a un producto polimérico rígido espumado preparado a partir de la composición, a un método para preparar un producto polimérico rígido espumado, así como al uso de un carbonato de calcio para reducir la densidad de un producto polimérico rígido espumado.

Los productos poliméricos rígidos espumados se utilizan para una gran variedad de aplicaciones industriales, tales como para el aislamiento de cables eléctricos, para tuberías en diversas aplicaciones municipales e industriales, para carcasas de equipos electrónicos portátiles, para señales o azulejos, perfiles de ventanas y persianas enrollables, sustitutos y láminas de madera. En particular, las espumas de polímeros rígidos tal como las espumas de PVC- $\mu$  rígidas experimentan una demanda creciente dado que las espumas muestran una densidad reducida en comparación con otros materiales de PVC, lo que también da como resultado un menor peso de la pieza. Sin embargo, con el fin de reducir los costes de dichas formulaciones de espuma, se utilizan partículas de cargas minerales como una parte integral de las espumas de polímeros rígidos.

En la técnica, se han llevado a cabo varios intentos para incorporar cargas minerales en formulaciones de espuma de polímeros rígidos. Por ejemplo, el documento de patente WO 2010/049530 A2 se refiere a perfiles realizados a partir de un polímero de poli(cloruro de vinilo) espumado que comprende al menos 40, preferiblemente al menos 60 partes en peso de una carga mineral que se produce de manera natural por cada 100 partes en peso de PVC, en los que la carga mineral que se produce de manera natural se refiere a wollastonita, vermiculita, talco, mica y/o combinaciones de las mismas. El documento de patente US 4.402.893 describe un método para la preparación de un cuerpo espumado celular de una resina a base de cloruro de vinilo que tiene una estructura celular muy fina y uniforme con una alta productividad en un proceso continuo, en el que la resina a base de cloruro de vinilo se mezcla con un agente de nucleación. Se describe que los materiales adecuados como agente de nucleación son carbonato de calcio, talco, sulfato de bario, sílice pirogénica, dióxido de titanio, arcilla, óxido de aluminio, bentonita, tierra de diatomeas. El documento de patente WO 00/00553 A1 se refiere a un método para procesar cargas minerales con una distribución de tamaño de partícula específica usando agentes de tratamiento tal como fosfato orgánico, que incluye una etapa de desagregación, y opcionalmente una etapa de selección, con el fin de mejorar las técnicas para fabricar espumas de poliuretano, o bien mediante formación de espuma sin un auxiliar de hinchamiento, o bien con un auxiliar de hinchamiento, tal como CO<sub>2</sub>, y poliuretano compuesto, reduciendo el tiempo para el mezclamiento de dicha carga procesada con polioliol y otros reactivos. El documento de patente EP 0726298 A1 se refiere a un método para el tratamiento de cargas minerales usando agentes de tratamiento de fosfato orgánico, cargas minerales tratadas obtenidas por dicho método y suspensión de estas cargas minerales tratadas en polioliol, así como al uso de estas suspensiones en la fabricación de espumas de poliuretano flexibles, semirrígidas o rígidas usadas para la fabricación de objetos moldeados o no moldeados.

El documento de patente US 6.323.269 B1 describe un gránulo termoplástico que contiene mineral para su incorporación en un material termoplástico para producir un producto final termoplástico, comprendiendo el gránulo al menos el 50 % en peso de un material en partículas inorgánico, al menos el 0,1 % en peso de un aditivo que comprende un agente de soplado, y comprendiendo el resto un aglutinante termoplástico.

El documento de patente US 6.784.230 B1 se refiere a mezclas de resina de vinilo cloradas/material celulósico y describe un procedimiento para preparar una mezcla de polvo extruible al mezclar resina de PVC, otros componentes y harina de madera, elevar la temperatura por encima de 80 °C y eliminar el vapor de agua.

Lamentablemente, un aumento de la cantidad de dichas partículas de carga mineral incorporada en la formulación de espuma de polímero rígido provoca un aumento de la densidad y el peso de la pieza del producto rígido espumado.

Un enfoque adicional considera la optimización del agente de soplado usado para potenciar la formación de espuma con el fin de mejorar el desprendimiento de gases durante el procesamiento. Este enfoque ofrece la ventaja de que se puede reducir la cantidad de agente de soplado mientras que, al mismo tiempo, se puede aumentar la cantidad de partículas de carga mineral, de modo que se mantenga la densidad global y el peso de la pieza deseados. En este aspecto, se han llevado a cabo varios intentos en la técnica para optimizar las propiedades de los agentes de soplado.

Por ejemplo, el documento de patente CA 2 737 471 A describe que la densidad de los artículos espumados rígidos producidos mediante descomposición térmica de un agente de soplado en un polímero de cloruro de vinilo se reduce mediante el uso de uno o varios activadores de agente de soplado a base de estaño. El documento de patente US 2006/0264523 A1 se refiere a las espumas de nanocompuestos de poli(cloruro de vinilo) que comprenden poli(cloruro de vinilo), silicatos estratificados, y agentes de formación de espuma. Se describe además que los silicatos estratificados dispersos en las resinas de cloruro de vinilo mejoran la eficacia de formación de espuma del agente de formación de espuma. El documento de patente WO 2005/090456 A1 describe un método para la producción de plásticos orgánicos que contienen halógeno espumados, en el que se añade una mezcla de agente de soplado que comprende agentes de soplado químicos, polioliol y sales del ácido perclórico en forma de una mezcla física, a la premezcla que contiene plástico antes de la extrusión, y después de la dispersión homogénea se manipula por

consiguiente la mezcla resultante. El documento de patente US 5.821.274 se refiere al uso de estabilizantes para resinas de PVC espumadas como activadores para los agentes de soplado usados en la preparación de resinas de poli(cloruro de vinilo) espumadas.

5 Sin embargo, para cumplir con el requisito de mantener una densidad y un peso de la pieza tan bajos como sea posible y al mismo tiempo aumentar la cantidad de partículas de carga mineral incorporada en espumas de polímero rígido, aún necesitan mejorarse las propiedades de la carga mineral y/o el agente de soplado.

Por lo tanto, hay una continua necesidad de materiales alternativos usados en formulaciones de espuma, que desarrollen una densidad menor que las partículas de carga mineral y los agentes de soplado existentes, y reduzcan eficazmente la densidad y el peso de un producto polimérico rígido espumado.

10 Este y otros objetos se solucionan mediante el tema abordado en la presente invención. De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina para preparar productos poliméricos rígidos espumados, de acuerdo con la reivindicación 1.

15 Sorprendentemente, los autores de esta memoria han descubierto que la composición de resina anterior, de acuerdo con la presente invención, da lugar a un producto polimérico rígido espumado que desarrolla una densidad y un peso de pieza, que es menor que la densidad y el peso de pieza de un producto polimérico rígido espumado correspondiente obtenido de la misma composición, pero sin proporcionar carbonato de calcio, que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$  en una cantidad de al menos 15 phr y un agente de soplado en una cantidad de menos de 1 phr. De manera más precisa, los autores de esta memoria han descubierto que la densidad y el peso de la pieza de un producto polimérico rígido espumado se pueden reducir eficazmente, preparando la espuma de polímero a partir de una composición de resina que contenga una combinación de un carbonato de calcio definido y un agente de soplado.

20 Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos y expresiones tienen el siguiente significado:

25 La expresión "espuma de polímero" de acuerdo con el significado de la presente invención se refiere a una espuma que tiene una densidad menor que la densidad de un polímero no espumado, preferiblemente menor de 1,33 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente de entre 0,5 g/cm<sup>3</sup> y 1,33 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferiblemente de entre 0,5 g/cm<sup>3</sup> y 1 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente de entre 0,5 g/cm<sup>3</sup> y 0,8 g/cm<sup>3</sup>.

El término producto polimérico "rígido", de acuerdo con el significado de la presente invención, se refiere a un producto de polímero que se ha preparado sin usar plastificantes.

30 La expresión "resina de polímero", de acuerdo con el significado de la presente invención, se refiere a un material polimérico, o bien sólido o bien líquido, antes de procesarlo para obtener un producto de plástico polimérico.

La expresión carbonato de calcio "tratado superficialmente", de acuerdo con el significado de la presente invención, se refiere a un material que comprende carbonato de calcio que está cubierto por un revestimiento que consiste en el agente usado para el tratamiento superficial y los productos de reacción del mismo.

35 La expresión "agente de soplado", de acuerdo con el significado de la presente invención, se refiere a agentes que pueden producir una estructura celular en un producto polimérico durante el proceso de formación de espuma.

40 Como se utiliza en la presente memoria, y como se define generalmente en la técnica, el valor de mediana diámetro de partícula en peso " $d_{50}$ " se define como el tamaño al cual el 50 % (el punto medio) de la masa o el volumen de partícula está formado por partículas que tienen un diámetro igual al valor especificado. La mediana de diámetro de partícula en peso se midió de acuerdo con el método de sedimentación. El método de sedimentación es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un dispositivo Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation.

45 El término "phr", de acuerdo con el significado de la presente invención, significa "partes por cien de resina". En particular, si se usan 100 partes de resina de polímero, la cantidad de otros ingredientes se expresa con respecto a estas 100 partes de resina de polímero.

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar un producto polimérico rígido espumado de acuerdo con la reivindicación 9. Se prefiere que el producto polimérico rígido espumado tenga una densidad menor de 1,33 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente menor de 1 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente menor de 0,8 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferiblemente menor de 0,75 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente menor de 0,73 g/cm<sup>3</sup>. También se prefiere que el producto polimérico rígido espumado obtenido tenga una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C de entre 1,65 kJ/m<sup>2</sup> y 2 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 1,70 kJ/m<sup>2</sup> y 1,95 kJ/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente entre 1,75 kJ/m<sup>2</sup> y 1,80 kJ/m<sup>2</sup>, medida de acuerdo con la norma ISO 179/1eA en muestras extruidas.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,5 y 0,9  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de

sedimentación, para reducir la densidad de un producto polimérico rígido espumado de acuerdo con la reivindicación 12. Se prefiere que el carbonato de calcio tenga una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,6  $\mu\text{m}$  y 0,8  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente de 0,7  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación. Se prefiere además que el carbonato de calcio tenga un corte superior menor de 8  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 6  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 4  $\mu\text{m}$ . Se prefiere aún más que el carbonato de calcio tenga una superficie específica de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 15  $\text{m}^2/\text{g}$  y más preferiblemente de 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 13  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando nitrógeno y el método BET. También se prefiere que el carbonato de calcio sea carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado. Se prefiere que al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio esté cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, preferiblemente por un revestimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo. El carbonato de calcio está presente en una cantidad de al menos 15 phr y lo más preferiblemente de 20 phr. Se prefiere aún más que el producto polimérico rígido espumado tenga una densidad menor de 1,33  $\text{g}/\text{cm}^3$ , preferiblemente menor de 1  $\text{g}/\text{cm}^3$ , más preferiblemente menor de 0,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ , aún más preferiblemente menor de 0,75  $\text{g}/\text{cm}^3$  y lo más preferiblemente menor de 0,73  $\text{g}/\text{cm}^3$ , por ejemplo, de 0,71  $\text{g}/\text{cm}^3$ . También se prefiere que el producto polimérico rígido espumado tenga una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C de entre 1,65  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 2  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , más preferiblemente entre 1,70  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 1,95  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y lo más preferiblemente entre 1,75  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 1,80  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , medida de acuerdo con la norma ISO 179/1eA en muestras extruidas.

Un aspecto adicional más de la presente invención se refiere a un producto polimérico rígido espumado preparado a partir de la composición para preparar productos poliméricos rígidos espumados.

De acuerdo con una realización preferida de la composición de resina de la presente invención, el carbonato de calcio tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$  y lo más preferiblemente de 0,7  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación.

De acuerdo con otra realización preferida de la composición de resina de la presente invención, el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de 8  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 6  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 4  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con aún otra realización preferida de la composición de resina de la presente invención, el carbonato de calcio tiene una superficie específica de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 15  $\text{m}^2/\text{g}$  y más preferiblemente de 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 13  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando nitrógeno y el método BET.

De acuerdo con una realización preferida de la composición de resina de la presente invención, el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado.

De acuerdo con otra realización preferida de la composición de resina de la presente invención, al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o los productos de reacción del mismo, preferiblemente por un revestimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo.

En la composición de resina de acuerdo con la presente invención, el carbonato de calcio está presente en una cantidad de al menos 15 phr y más preferiblemente de 20 phr.

El agente de soplado está presente en una cantidad de entre 0,5 phr y 0,7 phr y preferiblemente el agente de soplado es azodicarbonamida.

En la composición de resina de acuerdo con la presente invención, la al menos una resina de polímero es PVC y tiene un valor K de entre 50 y 68.

Como se estableció anteriormente, la composición de resina de la invención para preparar productos poliméricos rígidos espumados consiste en los componentes a), b), c) y d). Cuando en la siguiente descripción más detallada de la invención se hace referencia a los componentes de la composición de resina de la invención, debe entenderse que las realizaciones y detalles preferidos con respecto a, por ejemplo, la al menos una resina de polímero, el carbonato de calcio tratado superficialmente y el agente de soplado, también se aplican al método para preparar productos poliméricos rígidos espumados, teniendo el carbonato de calcio tratado en la superficie una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$  para reducir la densidad de un producto polimérico rígido espumado y el producto polimérico rígido espumado preparado a partir de la composición de resina, que se proporcionan de acuerdo con la presente invención.

La composición de resina de la presente invención para preparar productos poliméricos rígidos espumados consiste en los productos descritos en la reivindicación 1. La resina de polímero representa la estructura principal de la composición y proporciona resistencia, flexibilidad, tenacidad y durabilidad al producto polimérico rígido espumado final.

La resina de polímero es PVC.

La resina de polímero es PVC.

La al menos una resina de polímero como se utiliza en la presente memoria es una resina de poli(cloruro de vinilo) que se puede procesar para producir una espuma de PVC rígida. Preferiblemente, la resina de poli(cloruro de vinilo) comprende un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) o un copolímero de cloruro de vinilo con un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable. En el caso de que se proporcione un homopolímero de poli(cloruro de vinilo), la resina de poli(cloruro de vinilo) contiene monómeros que consisten en cloruro de vinilo solo.

La resina de poli(cloruro de vinilo) contiene una mezcla de monómeros que comprende una cantidad predominante de monómeros que consisten en cloruro de vinilo. En una realización preferida, la resina de poli(cloruro de vinilo) contiene una mezcla de monómeros que comprenden una cantidad de monómeros que consisten en cloruro de vinilo de al menos el 60 % en peso, más preferiblemente de al menos el 70 % en peso y lo más preferiblemente de al menos el 80 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de monómeros. Los copolímeros de cloruro de vinilo están compuestos preferiblemente por cloruro de vinilo y del 1 al 40 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, preferiblemente de como máximo el 30 % en peso y lo más preferiblemente de como máximo el 20 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, basándose en el peso total de la mezcla de monómeros.

Preferiblemente, el monómero etilénicamente insaturado copolimerizable se selecciona del grupo que consiste en cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, cloruro de vinilideno, fumarato de dietilo, maleato de dietilo, propionato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, estireno, vinil éteres, tales como vinil etil éter, vinil cloroetil éter y vinil fenil éter, vinil cetona, tales como vinil metil cetona y vinil fenil cetona, acrilonitrilo, cloroacrilonitrilo y mezclas de los mismos. Se prefiere además que los copolímeros de poli(cloruro de vinilo) de la presente invención comprendan monómeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, cloruro de vinilo y acetato de vinilo y anhídrido maleico o cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

En una realización preferida, la resina de poli(cloruro de vinilo) comprende un homopolímero de poli(cloruro de vinilo).

De manera alternativa, la al menos una resina de poli(cloruro de vinilo) comprende una mezcla de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y un copolímero de poli(cloruro de vinilo) que comprende monómeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, cloruro de vinilo y acetato de vinilo y anhídrido maleico o cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Si al menos una resina de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la presente invención comprende una mezcla de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y un copolímero de poli(cloruro de vinilo), la relación en moles del homopolímero y el copolímero es de 99:1 a 1:99, más preferiblemente de 50:1 a 1:50, aún más preferiblemente de 25:1 a 1:25 y lo más preferiblemente de 10:1 a 1:10. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la relación en moles del homopolímero y el copolímero es de 90:1 a 1:1, más preferiblemente de 90:1 a 10:1 y lo más preferiblemente de 90:1 a 50:1. En otra realización preferida, la relación en moles del homopolímero y el copolímero es de aproximadamente 1:1.

El polímero de poli(cloruro de vinilo) tiene un valor K de entre 50 y 68 que corresponde a un peso molecular medio en peso de 40.000 a 100.000 g/mol. El "valor K" de un polímero se utiliza para indicar el grado de polimerización o el peso molecular y se calcula a partir de la viscosidad inherente. Preferiblemente, la resina de poli(cloruro de vinilo) se selecciona de manera que el polímero desarrolle un valor K de entre 54 y 64 (por ejemplo, un peso molecular medio en peso de 50.000 a 78.000 g/mol) y más preferiblemente entre 58 y 62 (por ejemplo, un peso molecular medio en peso de 59.000 a 74.000 g/mol). Por ejemplo, el polímero de poli(cloruro de vinilo) tiene un valor K de aproximadamente 60 (que tiene un peso molecular medio en peso de 66.000 g/mol). En una realización especialmente preferida, el polímero de poli(cloruro de vinilo) comprende un homopolímero que tiene un valor K de 60 (que tiene un peso molecular medio en peso de 66.000 g/mol).

Las resinas de poli(cloruro de vinilo) adecuadas en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Las resinas de poli(cloruro de vinilo) útiles incluyen las resinas disponibles de INEOS Chlor Americas Inc., Wilmington, EE.UU. tal como Evipol SH6030 PVC.

En una realización preferida, la al menos una resina de polímero está presente en la composición de resina de la presente invención en una cantidad de al menos el 50 % en peso, más preferiblemente del 60 % en peso al 90 % en peso y lo más preferiblemente del 70 % en peso al 90 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, la al menos una resina de polímero está presente en la composición de resina de la presente invención en una cantidad de al menos el 70 % en peso y el 80 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, al menos una resina de poli(cloruro de vinilo) está presente en la composición de resina de la presente invención en una cantidad del 76 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

La al menos una resina de polímero puede estar en forma de copos, gránulos, aglomerados y/o un polvo.

Además, en la composición de resina de acuerdo con la presente invención está presente un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ ,

medido de acuerdo con el método de sedimentación. El carbonato de calcio tratado superficialmente está presente en la composición de resina de acuerdo con la presente invención en una cantidad de al menos 15 phr. El carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) puede ser de dos tipos: carbonato de calcio triturado o natural denominado GCC que se entiende que es una forma de carbonato de calcio que se produce de manera natural, extraído de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o tiza, o de rocas de mármol metamórficas, y carbonato de calcio sintético o precipitado denominado PCC, obtenido en general por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso o por precipitación de una fuente de ión calcio y carbonato en agua. El PCC puede ser romboédrico y/o escalenoédrico y/o aragonítico. En cambio, el GCC es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa los polimorfos más estables del carbonato de calcio. El GCC incluye mármol, piedra caliza, tiza o mezclas de los mismos.

El carbonato de calcio de la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que comprende carbonato de calcio triturado (GCC), carbonato de calcio precipitado (PCC) y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado.

Preferiblemente, el carbonato de calcio triturado se selecciona del grupo que comprende mármol, piedra caliza, tiza o mezclas de los mismos. En una realización preferida, el carbonato de calcio triturado es el mármol.

El carbonato de calcio tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,5  $\mu\text{m}$  a 0,9  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 0,6  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ , medido de acuerdo con el método de sedimentación. Por ejemplo, el carbonato de calcio tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,7  $\mu\text{m}$ .

De manera alternativa o adicional, el carbonato de calcio tiene un corte superior, por ejemplo, menor de 10  $\mu\text{m}$ . La expresión "corte superior" (o tamaño superior), como se utiliza en la presente memoria, significa el valor de tamaño de partícula en el que al menos el 98 % en peso de las partículas de material son menores de dicho tamaño. Preferiblemente, el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de 8  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente menor de 6  $\mu\text{m}$ . En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tiene un corte superior de 4  $\mu\text{m}$ .

En una realización preferida, al menos el 70 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2  $\mu\text{m}$ , y al menos el 50 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente al menos el 80 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2  $\mu\text{m}$ , y al menos el 55 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente al menos el 85 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2  $\mu\text{m}$ , y al menos el 60 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1  $\mu\text{m}$ .

En una realización especialmente preferida, el 90 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 2  $\mu\text{m}$ , y el 65 % en peso de las partículas de carbonato de calcio son más finas de 1  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, el carbonato de calcio tiene una superficie específica de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 15  $\text{m}^2/\text{g}$  y más preferiblemente de 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 13  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando nitrógeno y el método BET. Por ejemplo, el carbonato de calcio tiene una superficie específica de 9  $\text{m}^2/\text{g}$  a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .

En una realización preferida, el carbonato de calcio tiene una superficie específica dentro del intervalo de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 25  $\text{m}^2/\text{g}$  y un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  dentro del intervalo de 0,4  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ . Más preferiblemente, la superficie específica está dentro del intervalo de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 15  $\text{m}^2/\text{g}$  y el valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  está dentro del intervalo de 0,5  $\mu\text{m}$  a 0,9  $\mu\text{m}$ . Aún más preferiblemente, la superficie específica está dentro del intervalo de 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 13  $\text{m}^2/\text{g}$  y el valor de mediana de diámetro de partícula en peso está dentro del intervalo de 0,6  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, el carbonato de calcio tiene una superficie específica dentro del intervalo de 9  $\text{m}^2/\text{g}$  a 10  $\text{m}^2/\text{g}$  y un valor de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ .

Cabe señalar que los valores proporcionados anteriormente de la mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$ , el corte superior y la superficie específica del carbonato de calcio se aplican a partículas de carbonato de calcio no tratadas superficialmente, es decir, los valores se miden antes de tratar superficialmente las partículas de carbonato de calcio.

En una realización preferida, el carbonato de calcio se proporciona en forma de un polvo.

El término "polvo", como se utiliza en la presente invención, abarca polvos minerales sólidos de al menos el 90 % en peso de materia mineral inorgánica, basándose en el peso total del polvo, en donde las partículas de polvo tienen un valor de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  menor de 0,9  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente menor de 0,8  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente entre 0,6  $\mu\text{m}$  y 0,8  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ , medido de acuerdo con el método de sedimentación.

Con el fin de obtener las partículas de carbonato de calcio de las dimensiones respectivas, el carbonato de calcio se puede someter a un proceso de molienda, tal como un proceso de molienda en seco o molienda en húmedo, que se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, tal como un molino de molienda conocido por los expertos en la técnica.

En una realización preferida, el carbonato de calcio se tritura mediante molienda en húmedo. La molienda en húmedo del carbonato de calcio, cuando se emplea, se puede realizar, por ejemplo, mediante un molino de bolas, que se conoce bien en la técnica. El carbonato de calcio triturado en húmedo también se puede lavar y deshidratar de una manera conocida, por ejemplo, por floculación, filtración o evaporación forzada, antes del secado. Si se utiliza floculación para deshidratar el carbonato de calcio, se puede añadir un polielectrolito en pequeñas cantidades como adyuvante de floculación. La cantidad de dicho polielectrolito, por ejemplo, no es mayor del 0,05 % en peso, basándose en el peso seco del carbonato de calcio. Se pueden usar polielectrolitos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Dicha etapa de trituración puede requerir un secado del carbonato de calcio, obteniendo de ese modo el carbonato de calcio en forma de un polvo.

El término “secado” se entiende que se refiere a partículas de carbonato de calcio que tienen un contenido en humedad superficial total menor del 0,5 % en peso, preferiblemente menor del 0,4 % en peso, más preferiblemente menor del 0,3 % en peso y lo más preferiblemente menor del 0,25 % en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio. En una realización especialmente preferida, las partículas de carbonato de calcio tienen un contenido en humedad superficial total menor del 1,5 % en peso, preferiblemente menor del 1 % en peso, más preferiblemente menor del 0,09 % en peso y lo más preferiblemente menor del 0,08 % en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio tienen un contenido en humedad superficial total del 0,07 % en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio. Para los fines de la presente invención, la expresión “contenido en humedad superficial total” se refiere a la cantidad de agua absorbida sobre la superficie del carbonato de calcio y los poros dentro del carbonato de calcio. El % en peso de agua de la presente invención se determina por la pérdida de humedad a 110 °C.

Preferiblemente, el carbonato de calcio usado en la composición de resina de la invención se trata superficialmente. Por ejemplo, al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático, que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo.

La expresión “ácido carboxílico alifático”, de acuerdo con el significado de la presente invención, se refiere a compuestos orgánicos de cadena lineal, de cadena ramificada, saturados, insaturados o alicíclicos compuestos por carbono e hidrógeno. Dicho compuesto orgánico contiene además un grupo carboxilo colocado al final del esqueleto de carbono.

La expresión “superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático” de acuerdo con el significado de la presente invención, se refiere a la superficie de la partícula de carbonato de calcio que es accesible o está expuesta al ácido carboxílico alifático aplicado mediante las técnicas de revestimiento conocidas por los expertos en la técnica, tal como revestimiento por pulverización en lecho fluidizado caliente, revestimiento caliente en húmedo, revestimiento asistido por disolvente o de autoensamblaje y similares, y de esta manera, se forma una monocapa del ácido carboxílico alifático sobre la superficie de la partícula de carbonato de calcio. A este respecto, cabe señalar que la cantidad de ácido carboxílico alifático necesaria para la saturación completa de la superficie específica accesible, se define como una concentración de monocapa. Por lo tanto, también se pueden elegir concentraciones superiores formando de ese modo estructuras de dos capas o de múltiples capas sobre la superficie de la partícula de carbonato de calcio. Dichas concentraciones de monocapa pueden ser calculadas fácilmente por los expertos en la técnica basándose en los trabajos publicados de Papirer, Schultz y Turchi (*Eur. Polym. J.*, vol. 20, n.º 12, págs. 1155-1158, 1984).

La expresión “productos de reacción”, de acuerdo con el significado de la presente invención, se refiere a los productos obtenidos normalmente poniendo en contacto un carbonato de calcio triturado y/o un carbonato de calcio precipitado con un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono. Dichos productos de reacción se forman preferiblemente entre el ácido carboxílico alifático aplicado y moléculas localizadas en la superficie del carbonato de calcio triturado y/o el carbonato de calcio precipitado.

El al menos un ácido carboxílico alifático de acuerdo con el significado de la presente invención se puede seleccionar de uno o más ácidos carboxílicos de cadena lineal, de cadena ramificada, saturados, insaturados y/o alicíclicos. Preferiblemente, el al menos un ácido carboxílico alifático es un ácido monocarboxílico, es decir, el ácido carboxílico alifático se caracteriza por que está presente un solo grupo carboxilo. El grupo carboxilo se coloca al final del esqueleto de carbono.

En una realización preferida, la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio usado en la composición de resina de la invención está cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, que se selecciona de ácidos carboxílicos no ramificados, saturados y/o productos de reacción de los mismos, es decir, el ácido carboxílico alifático se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido laúrico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos.

5 En una realización preferida adicional, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos.

En una realización preferida adicional, el al menos un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

10 En una realización preferida, el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 24 átomos de carbono. Preferiblemente, si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

Por ejemplo, el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, en la que un ácido carboxílico alifático se selecciona de ácido esteárico y el otro se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.

15 Si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, la relación en moles de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de 99:1 a 1:99, más preferiblemente de 50:1 a 1:50, aún más preferiblemente de 25:1 a 1:25 y lo más preferiblemente de 10:1 a 1:10. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la relación en moles de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de 90:1 a 1:1, más preferiblemente de 90:1 a 10:1 y lo más preferiblemente de 90:1 a 50:1.

20 Si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende preferiblemente una mezcla de ácido esteárico, ácido mirístico y/o productos de reacción de los mismos. En una realización preferida adicional, al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido palmítico y/o productos de reacción de los mismos. En aún otra realización preferida, al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido araquídico y/o productos de reacción de los mismos. En todavía otra realización preferida, al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierto por un revestimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido behénico y/o productos de reacción de los mismos. En otra realización preferida adicional, al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierto por un revestimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido lignocérico y/o productos de reacción de los mismos.

35 Si al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierto por un revestimiento que comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, la mezcla de los ácidos carboxílicos alifáticos comprende ácido esteárico y ácido palmítico. Preferiblemente, la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos comprende al menos 60 % en peso de ácido esteárico, más preferiblemente al menos el 70 % en peso y lo más preferiblemente al menos el 80 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos. De manera alternativa, la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos comprende como máximo el 40 % en peso de ácido palmítico, más preferiblemente como máximo el 30 % en peso y lo más preferiblemente como máximo el 20 % en peso, basándose en el peso total de la mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos.

45 En una realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático está presente en el revestimiento que cubre el carbonato de calcio en una cantidad de modo que el peso total de dicho al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático sobre la superficie del producto de carbonato de calcio tratado superficialmente sea menor del 50 % p/p, más preferiblemente menor del 15 % p/p y lo más preferiblemente menor del 10 % p/p del carbonato de calcio.

50 En otra realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático están presentes en el revestimiento que cubre al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio en una cantidad de aproximadamente el 0,1 % en peso al 10 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 0,1 % en peso al 8 % en peso, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 0,2 % en peso al 5 % en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente el 0,2 % en peso al 2,5 % en peso, basándose en el peso seco del carbonato de calcio.

55 De manera alternativa, al menos el 10 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio está cubierto por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. En una realización preferida, al menos el 20 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio está cubierto por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de



reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. En una realización preferida adicional, al menos el 30 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio está cubierto por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático, preferiblemente al menos el 50 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático. En otra realización preferida, al menos el 75 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. Por ejemplo, al menos el 90 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio está cubierto por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. De manera alternativa, entre el 1 % y el 25 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático.

El carbonato de calcio se puede tratar superficialmente con el ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, mediante cualquier método de tratamiento superficial convencional conocido por los expertos en la técnica.

Sin embargo, la temperatura media a la que el carbonato de calcio se trata con el ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono, por ejemplo, puede variar entre 60 °C y 200 °C, por ejemplo, entre 80 °C y 150 °C con un tiempo de residencia del carbonato de calcio en el recipiente mayor de aproximadamente 10 segundos.

Los carbonatos de calcio tratados superficialmente que tienen una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación, que son adecuados en la composición de la invención, están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los carbonatos de calcio tratados superficialmente útiles incluyen los carbonatos de calcio disponibles de Omya Inc, Vermont, EE.UU. como Hydrocarb® UFT Extra y Omyacarb® UFT.

En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado superficialmente se estabiliza adicionalmente mediante un dispersante. Se pueden usar dispersantes convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado superficialmente se puede estabilizar mediante un dispersante como se describe como polímero de tipo peine en el documento de patente US 2009/0270543 A1. El objeto de estudio del documento de patente US 2009/0270543 A1 se refiere al dispersante.

En una realización preferida, el dispersante es un polímero preparado a partir del 92 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 2.000 g/mol y el 8 % en peso de ácido acrílico y al menos parcialmente neutralizado por sosa. En una realización preferida adicional, el dispersante es un polímero preparado a partir del 92 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 2.000 g/mol y el 8 % en peso de ácido acrílico y totalmente neutralizado por sosa. Se prefiere que el dispersante tenga un peso molecular de aproximadamente 35.000 g/mol.

La cantidad del dispersante es, por ejemplo, no mayor del 0,75 % en peso, preferiblemente de entre el 0,3 % en peso y el 0,7 % en peso y lo más preferiblemente entre el 0,4 % en peso y el 0,6 % en peso basándose en el peso seco del carbonato de calcio, por ejemplo, el 0,45 % en peso. El carbonato de calcio tratado superficialmente está presente en una cantidad de al menos 15 phr y más preferiblemente en una cantidad de al menos 20 phr. En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tratado superficialmente está presente en una cantidad de 20 phr.

De manera alternativa, el carbonato de calcio tratado superficialmente está presente en una cantidad de al menos el 8 % en peso, más preferiblemente del 8 % en peso al 40 % en peso y lo más preferiblemente del 10 % en peso al 30 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado superficialmente está presente en la composición de resina en una cantidad de entre el 10 % en peso y el 25 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado superficialmente está presente en la composición de resina en una cantidad de entre el 10 % en peso y el 20 % en peso, más preferiblemente del 15 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio triturado en húmedo que tiene una superficie específica dentro del intervalo de 11  $\text{m}^2/\text{g}$  a 13  $\text{m}^2/\text{g}$  y un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,7  $\mu\text{m}$  y se trata superficialmente con ácido esteárico. Se prefiere que el 90 % en peso de las partículas de carbonato de calcio sean más finas de 2  $\mu\text{m}$ , y el 65 % en peso de las partículas de carbonato de calcio sean más finas de 1  $\mu\text{m}$ . De manera alternativa o adicional, las partículas de carbonato de calcio triturado en húmedo tienen un contenido en humedad total menor del 0,25 % en peso, basándose en el peso total del carbonato de calcio.

Además, un agente de soplado está presente en la composición de resina de la presente invención. El agente de soplado puede ser del tipo bien conocido por los expertos en la técnica y usado ampliamente en la formación de espuma de polímeros, tales como agentes de soplado orgánicos, agentes de soplado inorgánicos, agentes de soplado físicos o agentes de soplado que experimentan un cambio de fase de líquido a gas durante el proceso de formación de espuma. Por ejemplo, los agentes de soplado orgánicos se seleccionan del grupo que consiste en

- 5 azodicarbonamida, diazoaminobenceno, azo-bis-isobutiro-nitrilo y análogos de los mismos. Los agentes de soplado inorgánicos se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de amonio, bicarbonato de sodio y similares. Los agentes de soplado físicos se seleccionan de nitrógeno, dióxido de carbono y otros gases inertes. Los agentes que experimentan un cambio de fase de líquido a gas durante el proceso de formación de espuma se seleccionan del grupo que consiste en clorofluorocarbonos (CFC), HFCF, alcoholes de bajo punto de ebullición, cetonas, e hidrocarburos.
- Preferiblemente, el agente de soplado es un agente de soplado térmicamente descomponible. En una realización preferida, el agente de soplado se selecciona de modo que se descomponga a una temperatura de al menos 180 °C, más preferiblemente de al menos 190 °C y lo más preferiblemente de al menos 200 °C. Por ejemplo, el agente de soplado se selecciona de manera que tenga una temperatura de descomposición de entre 200 °C y 240 °C. El agente de soplado puede comprender además uno o más aditivos para reducir su temperatura de descomposición.
- En una realización preferida, el agente de soplado es azodicarbonamida. Para los fines de la presente invención, cualquier azodicarbonamida que se descomponga a una temperatura mayor que una temperatura específica y genere gas es adecuada para su uso en la composición de resina de la invención. En una realización preferida, la azodicarbonamida se selecciona de manera que se descomponga a una temperatura de al menos 180 °C, más preferiblemente de al menos 190 °C y lo más preferiblemente de al menos 200 °C. Por ejemplo, la azodicarbonamida se selecciona de manera que tenga una temperatura de descomposición de entre 200 °C y 210 °C.
- En una realización preferida, la composición de la presente invención comprende la azodicarbonamida en forma de polvo.
- 20 El agente de soplado se utiliza en una cantidad suficiente para producir el grado de formación de espuma deseado. El agente de soplado está presente en la composición de resina de la invención en una cantidad entre 0,5 phr y 0,7 phr. Por ejemplo, el agente de soplado está presente en la composición de resina en una cantidad de 0,6 phr.
- Los agentes de soplado adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Por ejemplo, las azodicarbonamidas útiles incluyen la azodicarbonamida disponible de Cellular Additives, Asheville, EE.UU. como Forte-cell\*\*\*.
- 25 La composición de resina de la presente invención consiste en aditivos adicionales usados generalmente para preparar productos poliméricos rígidos espumados como se describe en la reivindicación 1. Dichos aditivos se pueden añadir para el fin de, por ejemplo, aumentar la resistencia al impacto, la elasticidad en estado fundido, la estabilidad y la resistencia a la oxidación del producto de polímero.
- 30 Al menos un adyuvante de procesamiento está presente en la composición de resina de la presente invención. Los adyuvantes de procesamiento se emplean en la composición de resina para mejorar la elasticidad en estado fundido y la resistencia y para evitar el colapso de la estructura celular durante el procesamiento. El adyuvante de procesamiento se selecciona de polímeros acrílicos de bajo peso molecular y/o polímeros acrílicos de alto peso molecular. Los polímeros acrílicos son preferiblemente copolímeros acrílicos.
- 35 El polímero acrílico de bajo peso molecular es un polímero acrílico que tiene un peso específico de aproximadamente 1,10 g/cm<sup>3</sup>. De manera adicional, el polímero acrílico de bajo peso molecular tiene una densidad aparente de al menos 0,35 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente de al menos 0,38 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente de al menos 0,40 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, de aproximadamente 0,40 g/cm<sup>3</sup>. La "densidad aparente", de acuerdo con el significado de la presente invención es una propiedad de los polvos, gránulos y otros sólidos "divididos" y se define como la masa de muchas partículas del material dividida entre el volumen total que ocupan. El volumen total incluye el volumen de partícula, el volumen de huecos entre partículas y el volumen de poro interno. De manera adicional, el polímero acrílico de bajo peso molecular puede tener una viscosidad específica de entre 0,05 Pa·s y 0,30 Pa·s, más preferiblemente de entre 0,08 Pa·s y 0,25 Pa·s y lo más preferiblemente de entre 0,10 Pa·s y 0,20 Pa·s, por ejemplo, de entre 0,13 Pa·s y 0,19 Pa·s. De manera adicional, no más del 2 % en peso, más preferiblemente no más del 1,5 % en peso y lo más preferiblemente no más del 1 % en peso de las partículas de polímero acrílico de bajo peso molecular pueden pasar a través de un tamiz de malla 16.
- 40 El polímero acrílico de alto peso molecular es un copolímero acrílico que tiene un peso específico de aproximadamente 1,13 g/cm<sup>3</sup>. De manera adicional, el polímero acrílico de alto peso molecular puede tener una densidad aparente de al menos 0,30 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente de al menos 0,35 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente de al menos 0,38 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, de aproximadamente 0,38 g/cm<sup>3</sup>. De manera adicional, el polímero acrílico de alto peso molecular puede tener una viscosidad específica de entre 1,5 Pa·s y 6,5 Pa·s, más preferiblemente de entre 2 Pa·s y 6 Pa·s y lo más preferiblemente de entre 2,5 Pa·s y 5,5 Pa·s, por ejemplo, de entre 3 Pa·s y 5 Pa·s. De manera adicional, no más del 2 % en peso, más preferiblemente no más del 1,5 % en peso y lo más preferiblemente no más del 1 % en peso de las partículas de polímero acrílico de alto peso molecular pueden pasar a través de un tamiz de malla 16.
- 50 El adyuvante de procesamiento comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular, siendo la relación en moles de polímero acrílico de bajo peso molecular y polímero acrílico de alto peso molecular de 1:1.
- 55

El al menos un adyuvante de procesamiento se proporciona preferiblemente en forma de un polvo.

Los adyuvantes de procesamiento adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los adyuvantes de procesamiento útiles incluyen los adyuvantes de procesamiento disponibles de Kaneka Texas Corporation, Pasadena, EE.UU. como adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA101 o adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA40.

El adyuvante de procesamiento puede estar presente en una cantidad de al menos 0,5 phr, más preferiblemente de 1 phr a 3 phr y lo más preferiblemente de 1,5 phr a 2,5 phr. Por ejemplo, el adyuvante de procesamiento está presente en una cantidad de 2 phr.

De manera alternativa, el adyuvante de procesamiento está presente en una cantidad de al menos 1 % en peso, más preferiblemente del 1,25 % en peso al 2,5 % en peso y lo más preferiblemente del 1,25 % en peso al 2,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, el adyuvante de procesamiento está presente en una cantidad del 1,5 % en peso al 1,75 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, el adyuvante de procesamiento está presente en una cantidad del 1,5 % en peso al 1,55 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

Los modificadores de impacto acrílicos típicos que se utilizan para mejorar la resistencia al impacto de la espuma de polímero rígido están presentes en la composición de resina. El modificador de impacto acrílico puede estar presente en una cantidad de al menos 1 phr, más preferiblemente de 2 phr a 6 phr y lo más preferiblemente de 3 phr a 5 phr. Por ejemplo, el modificador de impacto acrílico puede estar presente en una cantidad de 4 phr.

De manera alternativa, el modificador de impacto acrílico puede estar presente en una cantidad de al menos el 1,5 % en peso, más preferiblemente del 1,5 % en peso al 5 % en peso y lo más preferiblemente del 2 % en peso al 4 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, el modificador de impacto acrílico está presente en una cantidad de entre el 2,5 % en peso y el 3,5 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, el modificador de impacto acrílico está presente en una cantidad del 3 % en peso al 3,25 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

Los modificadores de impacto acrílicos adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los modificadores de impacto acrílicos útiles incluyen el modificador de impacto acrílico disponible de Dow Chemical Company, Midland, EE. UU como Paraloid™ KM 366.

Además, se añade un estabilizante que contiene Ca-Zn a la composición de resina.

El estabilizante que contiene Ca-Zn puede estar presente en una cantidad de al menos 1 phr, más preferiblemente de 2 phr a aproximadamente 6 phr y lo más preferiblemente de 3 phr a 5 phr. Por ejemplo, el estabilizante que contiene Ca-Zn está presente en una cantidad de entre 4 phr y 4,5 phr.

De manera alternativa, el estabilizante que contiene Ca-Zn está presente en una cantidad de al menos el 2 % en peso, más preferiblemente del 2 % en peso al 5 % en peso y lo más preferiblemente del 2,5 % en peso al 5 % en peso, basándose en peso total de la composición de resina. En una realización preferida, el estabilizante que contiene Ca-Zn está presente en una cantidad de entre el 2,5 % en peso y el 4 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. Por ejemplo, el estabilizante que contiene Ca-Zn está presente en una cantidad del 3 % en peso al 3,5 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

Los estabilizantes que contienen Ca-Zn adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los estabilizantes que contienen Ca-Zn útiles incluyen el estabilizante que contiene Ca-Zn disponible de Inter-Harz GmbH, Elmshorn, Alemania como Stabinox CZ 2913 GN.

Aditivos adicionales tales como lubricantes, estearato de calcio y/o dióxido de titanio, están presentes en la composición de resina. Dichos aditivos adicionales están presentes preferiblemente en la composición de resina de al menos 0,25 phr, más preferiblemente de 0,5 phr a 2 phr y lo más preferiblemente de 1 phr a 1,5 phr. Por ejemplo, la composición de resina comprende estos aditivos adicionales en una cantidad de 1,35 phr. En una realización especialmente preferida, una mezcla de un lubricante de 0,15 phr, estearato de calcio de 0,2 phr y dióxido de titanio de 1 phr está presente en la composición de resina.

Los lubricantes, estearatos de calcio y/o dióxidos de titanio adecuados en la composición de la invención están disponibles de una amplia variedad de fuentes comerciales. Los lubricantes útiles incluyen el lubricante disponible de Reagens Deutschland GmbH como Realube 3010. Los estearatos de calcio útiles incluyen el estearato de calcio disponible de Reagens Deutschland GmbH como Realube AIS. Los dióxidos de titanio útiles incluyen el dióxido de titanio disponible de Dupont, Wilmington, EE.UU. como Dupont R960.

De manera alternativa, los aditivos anteriormente mencionados están presentes en una cantidad de al menos el 0,5 % en peso, más preferiblemente del 0,5 % en peso al 2 % en peso y lo más preferiblemente del 1 % en peso al 1,75 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina. En una realización preferida, los aditivos adicionales están presentes en una cantidad de entre el 1 % en peso y el 1,5 % en peso, basándose en el peso total

de la composición. Por ejemplo, los aditivos adicionales están presentes en una cantidad del 1 % en peso al 1,25 % en peso, basándose en el peso total de la composición de resina.

5 La composición de resina consiste en una mezcla de al menos una resina de polímero, en la que la al menos una resina de polímero es un homopolímero de poli(cloruro de vinilo), un modificador de impacto acrílico, un adyuvante de procesamiento que comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular que tiene una relación en moles de aproximadamente 1:1, un estabilizante que contiene Ca-Zn y aditivos adicionales seleccionados de un lubricante, estearato de calcio y dióxido de titanio, un carbonato de calcio tratado superficialmente y un agente de soplado.

10 En una realización especialmente preferida, una mezcla de al menos una resina de polímero está presente en la composición de resina en una cantidad de 100 phr, en la que la al menos una resina de polímero es un homopolímero de poli(cloruro de vinilo), un modificador de impacto acrílico en una cantidad de 4 phr, un adyuvante de procesamiento que comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular que tiene una relación en moles de 1:1 en una cantidad de 2 phr, un estabilizante que contiene Ca-Zn en una cantidad de 4,3 phr y aditivos adicionales seleccionados de un lubricante, estearato de calcio y dióxido de titanio  
15 en una cantidad de 1,35 phr.

En otro aspecto, se proporciona un método para preparar un producto polimérico rígido espumado, que comprende las siguientes etapas: proporcionar la composición para preparar un producto polimérico rígido espumado, y moldear por soplado, moldear por inyección, moldear por compresión o moldear por extrusión la composición de resina para convertir dicha composición en un producto polimérico rígido espumado. Las condiciones de procedimiento apropiadas para preparar los productos poliméricos rígidos espumados son conocidas comúnmente por los expertos en la técnica y/o se pueden establecer mediante modificaciones de rutina basadas en el conocimiento general común.  
20

Por ejemplo, los componentes descritos anteriormente se pueden combinar mediante técnicas de mezclado de alta cizalladura convencionales comúnmente conocidas por los expertos en la técnica.

25 Después de que los componentes de la composición de resina se hayan combinado mediante técnicas de mezclado de alta cizalladura convencionales, la composición de resina de la presente invención se convierte en una espuma de polímero rígido mediante técnicas de procesamiento convencionales tales como moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión o moldeo por extrusión conocidas comúnmente por los expertos en la técnica.

30 En una realización preferida, la composición de resina de la presente invención se procesa en una extrusora convencional provista de la boquilla deseada y en la que la extrusora se ha calentado hasta la temperatura deseada. La extrusora se hace funcionar a una velocidad de husillo, temperaturas y tiempos de residencia de modo que se formen productos de espuma de polímeros rígidos que sea comercialmente aceptables.

35 Por ejemplo, la resina se puede procesar en una extrusora de doble husillo Haake con una configuración de husillo contrarrotatorio (Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Alemania). El perfil de temperatura para las zonas de calentamiento 1 a 4 de la extrusora Haake se ajusta preferiblemente a temperaturas de entre 140 °C y 200 °C cada una desde la tolva hasta la boquilla.

40 En una realización preferida, el perfil de temperatura para las zonas de calentamiento 1 a 4 de la extrusora Haake se ajusta de manera que la zona de calentamiento 1 tenga una temperatura de entre 150 °C y 160 °C, la zona de calentamiento 2 tenga una temperatura de entre 160 °C y 170 °C, la zona de calentamiento 3 tenga una temperatura de entre 170 °C y 180 °C y la zona de calentamiento 4 tenga una temperatura de entre 175°C y 185°C. En una realización especialmente preferida, el perfil de temperatura para las zonas de calentamiento 1 a 4 de la extrusora Haake se ajusta preferiblemente a temperaturas de 155 °C, 165 °C, 175 °C y 180 °C desde la tolva hasta la boquilla.

45 En una realización preferida, la velocidad de husillo de la extrusora Haake se ajusta en el intervalo de 10 rpm a 50 rpm, más preferiblemente en el intervalo de 10 rpm a 40 rpm y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 rpm a 30 rpm, por ejemplo, de 25 rpm.

50 La ventaja de la composición de resina de la presente invención es que la cantidad de partículas de carbonato de calcio se puede aumentar sin comprometer la densidad y el peso de la pieza en el producto de espuma de polímero rígido final obtenido. Las espumas preparadas a partir de la composición de resina de la presente invención presentan excelentes propiedades, por ejemplo, el producto polimérico rígido espumado obtenido tiene una densidad menor de 1,33 g/cm<sup>3</sup> y preferiblemente de entre 0,5 g/cm<sup>3</sup> y 1,33 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, el producto polimérico rígido espumado tiene una densidad menor de 1,33 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente menor de 1 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente menor de 0,8 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferiblemente menor de 0,75 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente menor de 0,73 g/cm<sup>3</sup>.

55 De manera alternativa o adicional, el producto polimérico rígido espumado obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C de entre 1,65 kJ/m<sup>2</sup> y 2,00 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 1,70 kJ/m<sup>2</sup> y 1,95 kJ/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente entre 1,75 kJ/m<sup>2</sup> y 1,80 kJ/m<sup>2</sup>, medida de acuerdo con la norma ISO 179/1eA sobre muestra extruidas.

La expresión “resistencia al impacto de Charpy” de acuerdo con el significado de la presente invención se refiere a la energía cinética por área unitaria requerida para romper una muestra de ensayo bajo un impacto de flexión. La muestra de ensayo se sujeta como un haz simplemente soportado y se somete al impacto de un péndulo de vaivén. La pérdida de energía del péndulo es igual a la energía absorbida por la muestra de ensayo.

5 En una realización preferida adicional, el producto polimérico rígido obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención es un producto polimérico de PVC rígido espumado. Se prefiere que el producto polimérico rígido obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención sea un producto polimérico de PVC- $\mu$  rígido espumado. Por ejemplo, el producto polimérico de PVC- $\mu$  rígido espumado obtenido tiene una densidad menor de 1,33 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente menor de 1 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente menor de 0,80 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferiblemente menor de 0,75 g/cm<sup>3</sup> y lo más preferiblemente menor de 0,73 g/cm<sup>3</sup>. De manera alternativa o  
10 adicional, el producto polimérico de PVC- $\mu$  rígido espumado obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C de entre 1,65 kJ/m<sup>2</sup> y 2,00 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 1,70 kJ/m<sup>2</sup> y 1,95 kJ/m<sup>2</sup> y lo más preferiblemente entre 1,75 kJ/m<sup>2</sup> y 1,80 kJ/m<sup>2</sup>, medida de acuerdo con la norma ISO 179/1eA sobre muestras extruidas.

15 En una realización preferida, el producto polimérico rígido espumado obtenido preparado a partir de la composición de resina de la presente invención muestra una distribución de tamaño de celda homogéneo.

Por consiguiente, en un aspecto adicional, la presente invención también proporciona un producto polimérico rígido espumado que se puede obtener a partir de la composición de resina de la presente invención.

20 En una realización preferida, el producto polimérico rígido espumado es una tubería, un perfil de ventana, un perfil de persiana enrollable o una lámina.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula  $d_{50}$  de entre 0,1  $\mu$ m y 1  $\mu$ m, medida de acuerdo con el método de sedimentación, para reducir la densidad de un producto polimérico rígido espumado.

25 Los siguientes ejemplos ilustrarán aún más la presente invención, pero sin pretender que limiten la invención a las realizaciones mostradas a modo de ejemplo. Los ejemplos a continuación muestran la eficacia de la composición que contiene carbonato de calcio tratado superficialmente para reducir la densidad de un producto polimérico de PVC rígido espumado de acuerdo con la presente invención.

### Descripción de las figuras

30 La figura 1 ilustra el efecto de diversos productos de carbonato de calcio sobre la densidad de PVC de espuma libre para los ejemplos comparativos E1 a E11, E14 y E15 y los ejemplos E12, E13, E16 y E17.

La figura 2 ilustra el efecto de diversos productos de carbonato de calcio sobre la resistencia al impacto de Charpy de PVC de espuma libre para los ejemplos comparativos E1 a E11, E14 y E15 y los ejemplos E12, E13, E16 y E17.

### Ejemplos

#### A. Métodos de medición

35 Si no se indica lo contrario, los parámetros mencionados en la presente invención se miden de acuerdo con los métodos de medición descritos a continuación.

#### A1. Densidad

40 Se llevan a cabo mediciones de densidad con el kit de densidad de Mettler Toledo usando la técnica de flotación. Para la determinación, se cortan 5 muestras de las espumas de PVC obtenidas teniendo cada muestra dimensiones de 10x10 mm<sup>2</sup> y se pesan. Posteriormente, se mide la flotación (P) en agua destilada y se calcula la densidad con la fórmula  $(M/(M-P)) \times \text{densidad del agua}$ .

#### A2. Valor de mediana de diámetro de partícula en peso $d_{50}$

A lo largo de la presente invención,  $d_{50}$  es la mediana de diámetro de partícula en peso, es decir, que representa el tamaño de partícula de modo que el 50 % en peso de las partículas sean más gruesas o más finas.

45 La mediana de diámetro de partícula en peso se midió de acuerdo con el método de sedimentación. El método de sedimentación es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se lleva a cabo con un dispositivo Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el dispositivo son conocidos por los expertos en la técnica y se utilizan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una disolución acuosa de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> al 0,1 % en peso. Las muestras se  
50 dispersaron usando un agitador de alta velocidad y supersónico.

#### A3. Superficie específica (BET)

## ES 2 727 045 T3

La superficie específica se midió usando nitrógeno y el método BET de acuerdo con la norma ISO 9277.

### A4. Resistencia al impacto de Charpy

5 La resistencia al impacto de Charpy (23 °C ± 2 °C y el 50 % de humedad relativa ± el 10 % de humedad relativa) se midió de acuerdo con la norma ISO 179/1eA en muestras extruidas que se cortaron del producto extruido en la dirección de la máquina.

### A5. Contenido en humedad

10 Se determina el contenido en humedad de la carga inorgánica mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los métodos analíticos de TGA proporcionan información respecto de las pérdidas de masa con mayor exactitud, y es de conocimiento generalizado; se describe, por ejemplo, en "*Principles of Instrumental analysis*", quinta edición, Skoog, Holler, Nieman, 1998 (primera edición 1992) en el capítulo 31, páginas 798 a 800, y en muchos otros trabajos de referencia comúnmente conocidos. En la presente invención, el análisis termogravimétrico (TGA) se lleva a cabo usando un dispositivo TGA 851 de Mettler Toledo basado en una muestra de 500 +/- 50 mg y temperaturas de barrido de 25 °C a 350 °C a una velocidad de 20 °C/minuto bajo un flujo de aire de 70 ml/min.

De manera alternativa, el contenido en humedad de la carga inorgánica se determina mediante el método de horno.

### 15 B. Preparación y ensayos de las muestras

Los componentes y las cantidades respectivas de las composiciones de resina preparadas en los ejemplos comparativos E1 a E9 se exponen con brevedad en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

| Ejemplo/Componente (phr)         | E1   | E2   | E3   | E4   | E5   | E6   | E7   | E8   | E9   |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Valor K 60 de PVC                | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Estabilizante que contiene Ca-Zn | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  |
| Estearato de calcio              | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| Aditivo lubricante               | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Dióxido de titanio               | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Polímero acrílico de alto PM     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Polímero acrílico de bajo PM     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Modificador de impacto           | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| Azodicarbonamida                 | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  |
| Omyacarb FT                      | -    | 5    | 10   | 15   | 20   | -    | -    | -    | -    |
| XP-7100T                         | -    | -    | -    | -    | -    | 5    | 10   | 15   | 20   |

20 En particular, se utilizaron los siguientes componentes comercialmente disponibles para preparar las composiciones: polímero de poli(cloruro de vinilo) que tiene un valor K de 60 (comercialmente disponible con el nombre comercial Evipol SH6030 PVC; INEOS Chlor Americas Inc., Wilmington, EE.UU.),

estabilizante que contiene Ca-Zn (comercialmente disponible con el nombre comercial Stabinox CZ 2913 GN; Inter-Harz GmbH, Elmshorn, Alemania),

25 estearato de calcio (comercialmente disponible con el nombre comercial Realube AIS),

aditivo lubricante (comercialmente disponible con el nombre comercial Realube 3010),

polímero acrílico de bajo peso molecular (comercialmente disponible con el nombre comercial adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA101; Kaneka Texas Corporation, Pasadena, EE.UU.),

30 polímero acrílico de alto peso molecular (comercialmente disponible con el nombre comercial adyuvante de procesamiento Kane Ace® PA40; Kaneka Texas Corporation, Pasadena, EE.UU.), y

modificador de impacto acrílico (comercialmente disponible con el nombre comercial Paraloid™ KM 366; Dow Chemical Company, Midland, EE.UU.).

Dióxido de titanio (comercialmente disponible con el nombre comercial Dupont R960; Dupont, Wilmington, EE.UU.).

5 Azodicarbonamida (comercialmente disponible con el nombre comercial Forte-cell\*\*\*; Cellular Additives, Asheville, EE.UU.).

Los ejemplos comparativos E2 a E5 comprenden además Omyacarb® FT en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto comercialmente disponible de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 1 % en peso de ácido esteárico, que tenía las siguientes propiedades:

10  $d_{50}$  = de aproximadamente 1,4  $\mu\text{m}$ .

Superficie específica BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = de aproximadamente 5,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

15 Los ejemplos comparativos E6 a E9 comprenden además XP-7100T en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 0,5 % en peso de ácido esteárico y con aproximadamente el 0,5 % en peso de un dispersante que tiene un peso molecular de 35.000 g/mol preparado a partir del 92 % en peso de metacrilato de metoxipoliethylenglicol con un peso molecular de 2.000 g/mol y el 8 % en peso de ácido acrílico y totalmente neutralizado por sosa, que tenía las siguientes propiedades:

$d_{50}$  = de aproximadamente 1,4  $\mu\text{m}$ .

Superficie específica BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = de aproximadamente 5,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 Los componentes y las cantidades respectivas en phr de las composiciones de resina preparadas en los ejemplos comparativos E10, E11, E14 y E15 y en los ejemplos E12, E13, E16 y E17 de acuerdo con la presente invención, y se exponen con brevedad en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2

| Ejemplo/Componente (phr)         | E10  | E11  | E12  | E13  | E14  | E15  | E16  | E17  |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Valor K 60 de PVC                | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Estabilizante que contiene Ca-Zn | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  | 4,3  |
| Estearato de calcio              | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| Aditivo lubricante               | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Dióxido de titanio               | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Polímero acrílico de alto PM     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Polímero acrílico de bajo PM     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Modificador de impacto           | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| Azodicarbonamida                 | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  |
| Omyacarb UFT                     | 5    | 10   | 15   | 20   | -    | -    | -    | -    |
| Hydrocarb UFT Extra              | -    | -    | -    | -    | 5    | 10   | 15   | 20   |

25 Los componentes de la resina están comercialmente disponibles como se indicó brevemente antes en la Tabla 1.

Los ejemplos comparativos E10, E11 y los ejemplos E12 y E13 de acuerdo con la presente invención comprenden además Omyacarb UFT en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto comercialmente disponible de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 1 % en peso de ácido esteárico, que tenía las siguientes propiedades:

30  $d_{50}$  = de aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ .

Superficie específica BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = de aproximadamente 9,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

5 Los ejemplos comparativos E14, E15 y el ejemplo E16 y E17 de acuerdo con la presente invención comprenden además Hydrocarb UFT Extra en niveles de dosificación variables de 5 phr, 10 phr, 15 phr y 20 phr, que es un producto comercialmente disponible de partículas de carbonato de calcio. El carbonato de calcio es un GCC triturado en húmedo, tratado con aproximadamente el 0,5 % en peso de ácido esteárico y con aproximadamente el 0,5 % en peso de un dispersante que tiene un peso molecular de 35.000 g/mol preparado a partir del 92 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol de peso molecular de 2.000 g/mol y el 8 % en peso de ácido acrílico y totalmente neutralizado por sosa, que tenía las siguientes propiedades:

$d_{50}$  = de aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ .

Superficie específica BET (antes del tratamiento con ácido esteárico) = de aproximadamente 9,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

10 Las propiedades de las muestras de acuerdo con los ejemplos comparativos E1 a E9 se muestran en la siguiente Tabla 3:

Tabla 3

|   | E1   | E2   | E3   | E4   | E5   | E6   | E7   | E8   | E9   |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )                                 | 0,55 | 0,64 | 0,7  | 0,72 | 0,73 | 0,63 | 0,68 | 0,72 | 0,76 |
| Resistencia al impacto de Charpy a 23 °C ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ ) | 1,8  | 1,78 | 1,71 | 1,71 | 1,76 | 1,79 | 1,67 | 1,73 | 1,72 |
| Desviación estándar $\pm$ ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ )                | 0,23 | 0,25 | 0,26 | 0,27 | 0,15 | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,07 |

15 Los resultados de los ejemplos comparativos E2 a E9 demuestran que la incorporación de carbonato de calcio que tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de aproximadamente 1,4  $\mu\text{m}$  en la espuma, aumenta la densidad por encima del ejemplo comparativo E1 que representa un control no cargado, es decir, la composición no contiene carbonato de calcio.

20 Los resultados demuestran además que la densidad aumenta con cargas mayores de dicho carbonato de calcio. El mayor aumento en la densidad se obtiene para los niveles de dosificación de 20 phr de Omyacarb FT y XP-7100T, respectivamente (véanse los ejemplos comparativos E5 y E9).

Asimismo, los resultados muestran que el rendimiento de impacto de Charpy es equivalente en todos los productos de carbonato y los niveles de carga usados en E2 a E9. El carbonato de calcio fino que tiene un valor de mediana diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 1,4  $\mu\text{m}$ , desarrolla excelentes propiedades de impacto de Charpy de hasta 20 phr (véanse los ejemplos comparativos E5 y E9) en comparación con el ejemplo comparativo no cargado E1.

25 Las propiedades de las muestras de acuerdo con los ejemplos comparativos E10 a E11 y E14 a E15 y los ejemplos E12 a E13 y E16 a E17 se muestran en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

|   | E10  | E11  | E12  | E13  | E14  | E15  | E16  | E17  |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )                                 | 0,61 | 0,65 | 0,67 | 0,71 | 0,63 | 0,67 | 0,69 | 0,73 |
| Resistencia al impacto de Charpy a 23 °C ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ ) | 1,87 | 1,92 | 1,82 | 1,77 | 1,85 | 1,84 | 1,81 | 1,71 |
| Desviación estándar $\pm$ ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ )                | 0,17 | 0,27 | 0,29 | 0,3  | 0,3  | 0,34 | 0,3  | 0,17 |

30 Los resultados de los ejemplos comparativos E10, E11, E14 y E15 y los ejemplos E12, E13, E16 y E17 demuestran que también la incorporación de carbonato de calcio ultrafino que tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,7  $\mu\text{m}$  dentro de la espuma, aumenta la densidad por encima del ejemplo comparativo E1 (densidad de 0,55  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; véase el ejemplo comparativo E1 en la Tabla 3 anterior).

35 Los resultados demuestran además que por encima de 5 phr, las partículas ultrafinas que tienen un valor de mediana diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,7  $\mu\text{m}$ , desarrollan menores densidades de espuma en comparación con los materiales finos que tienen un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de aproximadamente 1,4  $\mu\text{m}$  (véanse los ejemplos comparativos E2 a E9 en la Tabla 3 anterior).



Asimismo, se puede recabar a partir de la Tabla 4 que el producto de carbonato de calcio ultrafino Omyacarb UFT (véanse los ejemplos comparativos E10 y E11 y los ejemplos E12 y E13) desarrolla excelentes densidades de espuma, lo cual es incluso más eficaz en la reducción de la densidad de la espuma en comparación con el producto de carbonato de calcio ultrafino Hydrocarb UFT Extra (véanse los ejemplos comparativos E14 a E15 y los ejemplos E16 a E17).

- 5 Además de esto, los resultados muestran que el rendimiento de impacto de Charpy también es equivalente en todos los productos de carbonato y los niveles de carga usados en los ejemplos comparativos E10, E11, E14 y E15 y en los ejemplos E12, E13, E16 y E17. El carbonato de calcio ultrafino, que tiene un valor de mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de aproximadamente  $0,7 \mu\text{m}$ , desarrolla excelentes propiedades de impacto de Charpy de hasta 20 phr (véanse los ejemplos E13 y E17) en comparación con el ejemplo comparativo no cargado E1.
- 10 Por motivos ilustrativos, el efecto de los respectivos productos de carbonato de calcio sobre la densidad del PVC de espuma libre se expone brevemente en la Figura 1, para los ejemplos comparativos E1 a E11, E14 y E15 y los ejemplos E12, E13, E16 y E17.

- Además, por motivos ilustrativos, el efecto de los respectivos productos de carbonato de calcio sobre la resistencia al impacto de Charpy de PVC de espuma libre se resume en la figura 2 para los ejemplos comparativos E1 a E11, E14 y E15 y los ejemplos E12, E13, E16 y E17.
- 15

En consecuencia, se ha mostrado que una composición para preparar productos poliméricos rígidos espumados que comprende un carbonato de calcio especialmente tratado superficialmente y azodicarbonamida es altamente eficaz en la reducción de la densidad de la espuma.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina para preparar productos poliméricos rígidos espumados, consistiendo dicha composición en:
- 5 a) al menos una resina de polímero, en donde la menos una resina de polímero es poli(cloruro de vinilo) (PVC) y tiene un valor K de entre 50 y 68,
- en donde el valor K indica el grado de polimerización o el peso molecular y se calcula a partir de la viscosidad inherente.
- b) un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación, en una cantidad de al menos 15 partes por cien partes de la al menos una resina de polímero (phr),
- 10 c) un agente de soplado en una cantidad de entre 0,5 phr y 0,7 phr; y
- d) un modificador de impacto acrílico, un adyuvante de procesamiento que comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular que tiene una relación en moles de 1:1, un estabilizante que contiene Ca-Zn y aditivos adicionales seleccionados de un lubricante, estearato de calcio y dióxido de titanio, en donde el polímero acrílico de bajo peso molecular tiene un peso específico de aproximadamente 1,10  $\text{g}/\text{cm}^3$  y el polímero acrílico de alto peso molecular tiene un peso específico de aproximadamente 1,13  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
- 15 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el carbonato de calcio tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 0,7  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de 8  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 6  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 4  $\mu\text{m}$ .
- 20 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el carbonato de calcio tiene una superficie específica de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 15  $\text{m}^2/\text{g}$  y más preferiblemente de 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 13  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando nitrógeno y el método BET.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado.
- 25 6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, preferiblemente por un revestimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo.
- 30 7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el carbonato de calcio está presente en una cantidad de 20 phr.
8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de soplado es azodicarbonamida.
- 35 9. Un método para preparar un producto polimérico rígido espumado, que comprende las siguientes etapas:
- a) proporcionar la composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y
- b) moldear por soplado, moldear por inyección, moldear por compresión o moldear por extrusión la composición de resina de la etapa a) para convertir dicha composición de resina en un producto polimérico rígido espumado.
- 40 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el producto polimérico rígido espumado obtenido tiene una densidad menor de 1  $\text{g}/\text{cm}^3$ , preferiblemente menor de 0,80  $\text{g}/\text{cm}^3$ , más preferiblemente menor de 0,75  $\text{g}/\text{cm}^3$  y lo más preferiblemente menor de 0,73  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o de 0,71  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
- 45 11. El método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que el producto polimérico rígido espumado obtenido tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C de entre 1,65  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 2  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , más preferiblemente entre 1,70  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 1,95  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y lo más preferiblemente entre 1,75  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 1,80  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , medida de acuerdo con la norma ISO 179/1eA sobre muestras extruidas.
- 50 12. El uso de un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,5  $\mu\text{m}$  a 0,9  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación, para reducir la densidad de un producto polimérico rígido espumado, en donde el carbonato de calcio está presente en una cantidad de al menos 15 partes

- por cien partes de la al menos una resina de polímero (phr), y en donde la al menos una resina de polímero es poli(cloruro de vinilo) (PVC) y tiene un valor K de entre 50 y 68, y en donde la composición de resina para preparar los productos poliméricos rígidos espumados, consiste en a) al menos una resina de polímero, en donde la menos una resina de polímero es PVC y tiene un valor K de entre 50 y 68, en donde el valor K indica el grado de polimerización o el peso molecular y se calcula a partir de la viscosidad inherente, b) un carbonato de calcio tratado superficialmente que tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación, en una cantidad de al menos 15 partes por cien partes (phr) de la al menos una resina de polímero, c) un agente de soplado en una cantidad de entre 0,5 phr y 0,7 phr; y d) un modificador de impacto acrílico, un adyuvante de procesamiento que comprende una mezcla de un polímero acrílico de bajo peso molecular y un polímero acrílico de alto peso molecular que tiene una relación en moles de 1:1, un estabilizante que contiene Ca-Zn y aditivos adicionales seleccionados de un lubricante, estearato de calcio y dióxido de titanio, en donde el polímero acrílico de bajo peso molecular tiene un peso específico de aproximadamente 1,10  $\text{g}/\text{cm}^3$  y el polímero acrílico de alto peso molecular tiene un peso específico de aproximadamente 1,13  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
- 5
- 10
- 15
13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el carbonato de calcio tiene una mediana de diámetro de partícula en peso  $d_{50}$  de 0,6  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$  y preferiblemente de 0,7  $\mu\text{m}$ , medida de acuerdo con el método de sedimentación.
14. El uso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que el carbonato de calcio tiene un corte superior menor de 8  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor de 6  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 4  $\mu\text{m}$ .
- 20
15. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el carbonato de calcio tiene una superficie específica de 1  $\text{m}^2/\text{g}$  a 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 5  $\text{m}^2/\text{g}$  a 15  $\text{m}^2/\text{g}$  y más preferiblemente de 8  $\text{m}^2/\text{g}$  a 13  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida usando nitrógeno y el método BET.
- 25
16. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el carbonato de calcio es carbonato de calcio triturado (GCC) y/o carbonato de calcio precipitado (PCC), preferiblemente carbonato de calcio triturado.
17. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que al menos el 1 % de la superficie específica accesible por ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio está cubierta por un revestimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 4 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, preferiblemente por un revestimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo.
- 30
18. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en el que el carbonato de calcio está presente en una cantidad de 20 phr.
- 35
19. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en el que el producto polimérico rígido espumado tiene una densidad menor de 1  $\text{g}/\text{cm}^3$ , preferiblemente menor de 0,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ , más preferiblemente menor de 0,75  $\text{g}/\text{cm}^3$  y lo más preferiblemente menor de 0,73  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o de 0,71  $\text{g}/\text{cm}^3$ .
20. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en el que el producto polimérico rígido espumado tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C de entre 1,65  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 2  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , más preferiblemente entre 1,70  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 1,95  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y lo más preferiblemente entre 1,75  $\text{kJ}/\text{m}^2$  y 1,80  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , medida de acuerdo con la norma ISO 179/1eA sobre muestras extruidas.
- 40
21. Un producto polimérico rígido espumado preparado a partir de la composición de resina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8.

Figura 1

Efecto del carbonato de calcio sobre la densidad del PVC de espuma libre  
0,6 phr de azodicarbonamida

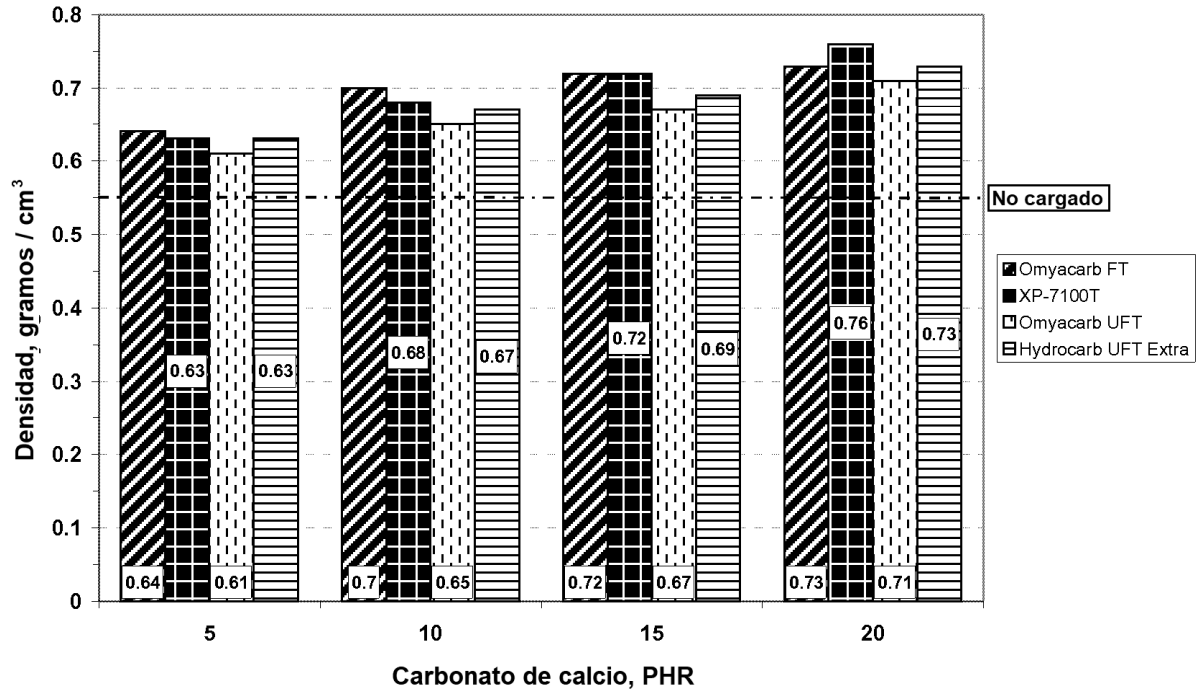


Figura 2

Efecto del carbonato de calcio sobre la resistencia al impacto de Charpy del PVC de espuma libre  
0,6 phr de Azo

