

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 981**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 1/06 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2014 PCT/EP2014/076817**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091041**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2014 E 14812432 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3083837**

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

30 Prioridad:

20.12.2013 DE 102013226800

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

04.03.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (50.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE y
VENATOR GERMANY GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

LEHMANN, KATHRIN;
HENNING, FRAUKE;
MUND, CHRISTIAN;
ROHE, BERND;
FRITZEN, PETRA y
HOCKEN, JÖRG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 745 981 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tratamiento superficial de partículas y su empleo

Campo de la invención

5 Tratamiento superficial de partículas de dióxido de titanio, sulfato de bario, sulfuro de cinc y/o litopón, así como mezcla de estas partículas con siloxanos especiales alcoxlados para la mejora de la dispersión en materiales sintéticos.

Estado de la técnica

Los materiales sintéticos, que se formulan para dar composiciones poliméricas correspondientes, se subdividen en los grupos esenciales de termoplásticos y durómeros.

10 En este caso, aquellos polímeros que poseen un intervalo de transición de fluidez por encima de la temperatura de empleo se caracterizan como termoplásticos. Los termoplásticos son polímeros lineales o ramificados que se vuelven fluidos en principio por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) en el caso de termoplásticos amorfos, por encima de la temperatura de fusión (T_m) en el caso de termoplásticos (parcialmente) cristalinos. En estado reblandecido, éstos se pueden elaborar para dar piezas moldeadas mediante prensado, extrusión, moldeo
15 por inyección u otros procedimientos de conformación. En este caso, la movilidad de cadena será tan grande que las moléculas poliméricas se deslizan fácilmente y el material alcanza el estado fundido (intervalo de fluidez, fusión polimérica). Además, también pertenecen a los termoplásticos materiales sintéticos elaborables como termoplásticos con marcadas propiedades elásticas de entropía, los denominados elastómeros termoplásticos. A los termoplásticos pertenecen todos los materiales sintéticos constituidos por moléculas poliméricas lineales o reticuladas de modo
20 termolábil, por ejemplo poliolefinas, polímeros vinílicos, poliésteres, poliacetales, poliacetatos, policarbonatos, en parte también poliuretanos y ionómeros, pero también TPEs - elastómeros termoplásticos (RÖMPP ONLINE, Vers. 3.7, Carlowitz u. Wierer, Kunststoffe (fichas técnicas), 1^{er} capítulo Thermoplaste, Berlín: editorial Springer (1987), Domininghaus, páginas 95 y siguientes).

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

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

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

1. las partículas tratadas con aceite de silicona presentan una fuerte tendencia a la formación de polvo. Aunque, por ejemplo, dióxido de titanio, con una densidad relativamente elevada de $3,9 \text{ g/cm}^3$, no debía tender necesariamente a ello, la fuerte tendencia a la formación de polvo tras el tratamiento con aceite de silicona es conocida por el documento US 3,649,321. La tendencia a la formación de polvo es muy problemática en la elaboración posterior y, en caso dado, incluso relevante para la seguridad.
2. Una densidad aparente reducida de los pigmentos tratados con aceite de silicona conduce a problemas en el envasado del pigmento en sacos, bolsas grandes o silos. Una cantidad de aire elevada requiere el llenado con una masa menor por unidad de envasado. Si el saco no es apilable en plano sobre un paleta, el gasto para una colocación segura o el gasto en relaminación de las paletas aumenta. El envasado automático con transporte de aire, que se debe considerar estándar con alto rendimiento, presenta en especial este problema. No obstante, los aceites de silicona como tratamiento superficial conducen a otros problemas en la producción de objetos cotidianos, por ejemplo deficiente capacidad de sobrepintado, estampabilidad y/o soldabilidad de láminas, en especial en láminas multicapa se puede llegar a una deslaminación de capas y a la pérdida de función (Plastics Additives: Advanced Industrial Analysis, 2006, Jan C. J. Bart, Seite 419 - 420; IOC Press, Niederlande, ISBN 1-58603-533-9; Broschüre Trouble Shouting Guide-Siegwerk, marzo 2013).

Por los documentos DE 41 40 793, EP 0 546 407, EP 0 546 406, es sabido que los aceites de silicona o estructuras basadas en silano, como metacriloxipropiltrimetoxisilano, son apropiados para cubrir también superficies oxídicas con el fin de posibilitar de este modo una mayor compatibilidad con el medio orgánico circundante y, por consiguiente, una eficiencia más elevada de los pigmentos empleados a través de una hidrofobización, o bien funcionalización de la superficie y una reducción de la viscosidad. Los silanos son sensibles a la hidrólisis y requieren en general una temperatura elevada de aproximadamente 80°C para activar la funcionalidad de sililo en la superficie del pigmento o de la carga, y formar una estructura polimérica sobre la superficie. Muchos procesos en la producción de pigmentos son procesos en suspensión acuosos, o los pigmentos como dióxido de titanio se producen mediante reacciones de precipitación en agua, de modo que se requiere poder introducir en el proceso agentes para el tratamiento de superficies en forma acuosa, por ejemplo emulsionada, en forma simple. Por otra parte, existe una necesidad de procesos en los que se produce el tratamiento superficial de pigmentos anhidros o cargas, de modo que en estos procesos no se da automáticamente una posibilidad, o se ocasionan costes adicionales, para aumentar en éstos la temperatura significativamente por encima de la temperatura ambiental, lo que es un inconveniente del proceso para el enlace de silanos, ya que para ello son necesarias temperaturas por encima de 80°C para la disociación del alcohol. Por lo tanto, existía la necesidad de tener un tratamiento superficial para procesos de molturación o mezclado por vía anhidra, que garantizara la modificación superficial, en caso dado también sin aumento de temperatura. Además, sería ventajoso emplear un procedimiento en el que no se disociara alcohol para evitar una costosa protección frente a explosiones en el procedimiento de molturación y/o secado. Por los documentos EP 0 141 174 A1, HU 216 858 B, EP 0 265 807 A2 y GB 1348 372 A es conocido el empleo de polisiloxanos, otros aceites de silicona, polímeros mixtos en bloques de polioxialquileno-polisiloxano como reactivos de modificación de superficie.

La dispersión de pigmentos hidrófilos inorgánicos, como dióxido de titanio, sulfato de bario, sulfuro de cinc y/o litopón, que presentan una variedad de grupos hidroxilo (HO-) y/o grupos tiol (HS-) en la superficie, representa un problema.

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

Las partículas tratadas superficialmente, que se emplearán en envases de material sintético con aptitud para alimentos, están sujetas a la norma europea EC 10/2011 y/o a normas de la FDA americana.

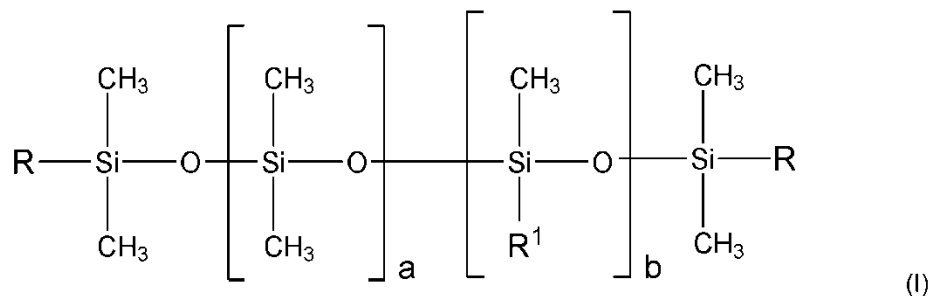
Por lo tanto, era tarea de la invención tratar correspondientemente las superficies de partículas de dióxido de titanio, sulfato de bario, partículas de sulfuro de cinc y/o litopón para la reducción de la tendencia a la formación de polvo.

Descripción de la invención:

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

Por lo tanto, son objeto de la presente invención partículas de TiO₂, BaSO₄, ZnS y/o litopón tratadas superficialmente, obtenibles según un procedimiento para el tratamiento de superficie de partículas primarias, caracterizado por que, en el tratamiento, las partículas primarias se ponen en contacto con al menos un compuesto de la Fórmula (I)

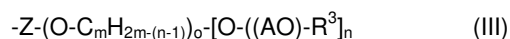
5



con

10 R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo, preferentemente metilo,

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



con

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

m 2 a 4, preferentemente 3,

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

o 0 o 1, preferentemente 0,

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

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

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

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

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

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

empleándose los compuestos de la Fórmula (I) con una proporción de 0,01 a 2 % en peso, preferentemente 0,05 a 1 % en peso, de modo más preferente 0,1 a 0,8 % en peso, de modo más preferente 0,2 a 0,6 % en peso, y en especial preferentemente 0,3 a 0,5 % en peso, referido a la masa de partículas primarias a tratar.

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

ES 2 745 981 T3

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

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

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

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

Preferentemente, el índice o es igual a cero.

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

Preferentemente, el resto Z es un resto propileno.

Preferentemente, el resto R³ es un hidrógeno.

20 Las partículas según la invención se obtienen preferentemente mediante tratamiento de superficie con compuestos de la Fórmula (I), siendo

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

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

EO oxietileno,

25 PO oxipropileno,

BO oxibutileno,

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

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

z 0 a 20,

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

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

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

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

Un grupo oxibutileno es preferentemente lineal, es decir, $-(CH_2)_4-O-$, y/o ramificado, es decir, $-CH(CH_2CH_3)CH_2-O-$.

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

a 80 a 95,

b 5 a 8,

10 x 3 a 5,

y 10 a 25, y

z 0.

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

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

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

25 Una ventaja de las partículas tratadas superficialmente según la invención es la tendencia a la formación de polvo reducida frente a pigmentos del estado de la técnica que se trataron, por ejemplo, con aceite de silicona. Por consiguiente, en la elaboración subsiguiente se reducen emisiones de polvo. Además se impiden explosiones de polvo eventuales.

Otra ventaja de las partículas según la invención consiste en que, según las actuales prescripciones legales, como la norma europea EC 10/2011 y/o normas de la FDA americana, no están sujetas a ninguna limitación respecto a su empleo en envases para productos alimenticios.

30 Otra ventaja de las partículas según la invención y de composiciones según la invención consiste en que se reducen los valores de filtros de presión frente al estado de la técnica. Esto aumenta las durabilidades de aparatos de elaboración, en especial la extrusora, y reduce sus ciclos de limpieza.

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

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

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

40 Otra ventaja de las partículas según la invención es su fluidez de polvo, que se muestra especialmente en la descarga de bolsas grandes y camiones cisterna en la elaboración posterior de las partículas, o en el empleo directo de las partículas en la dosificación a través de sistemas neumáticos y hélices de polvo en el agregado de elaboración (por ejemplo extrusoras o amasadoras).

Otra ventaja de las partículas según la invención es que las composiciones se pueden formular de diversas maneras. Esto se manifiesta en que las composiciones se pueden formular a base de termoplásticos, durómeros y plastificantes. Para la industria de procesamiento, como por ejemplo fabricantes de pastas, mezcladores y productores de concentrados de color, esto significa la ventaja de que las partículas según la invención se pueden emplear sin otros ajustes. Esto genera una ventaja económica y una flexibilidad de formulación.

Para la generación de las partículas según la invención son apropiadas todas las formas cristalinas de dióxido de titanio, sulfato de bario y sulfuro de cinc como partículas primarias.

En el caso de dióxido de titanio, éstas son, por ejemplo, formas polimórficas, rutilo, anatasa o brookita. El dióxido de titanio se puede producir en diversos métodos conocidos en el estado de la técnica. Según la invención, también se pueden emplear diversas formas hidratadas de dióxido de titanio. Como pigmento blanco es admitido dióxido de titanio bajo la denominación E171 según el reglamento de aditivos alimentarios 231/2012/EC, así como bajo la denominación CI 77891 según la prescripción de cosméticos EG 1223/2009. Según la invención, se emplea sulfato de bario bajo las denominaciones espato pesado, barita, blanco de barita y Blanc fixe. Según la invención se emplean las diferentes formas cristalinas de sulfuro de cinc, el alfa-sulfuro de cinc, conocido en la naturaleza como wurtzita y/o el beta-sulfuro de cinc, conocido en la naturaleza como mezcla de cinc y sphalerita.

Además, las mezclas de los citados pigmentos se pueden tratar superficialmente según la invención. Las mezclas se pueden efectuar mediante mezclado de los pigmentos producidos previamente en forma pura o mediante coprecipitación, en especial en forma de litopón. Estas mezclas representan igualmente partículas primarias en el sentido de la invención.

En una forma de realización preferente se emplea dióxido de titanio modificado por vía inorgánica. Para el tratamiento de la superficie se moltura el cuerpo básico de TiO_2 y después se cubre con una o varias capas de sustancias inorgánicas. En este caso, la sustancia a precipitar se añade en primer lugar en forma disuelta. A tal efecto es necesario ajustar en la suspensión un valor de pH en el que la sustancia inorgánica no precipite aún como producto sólido. A partir de esta suspensión se precipita entonces la sustancia inorgánica mediante una modificación de valor de pH hacia el punto neutro. En este tratamiento se emplean los óxidos, o bien hidróxidos de aluminio, de silicio, de circonio, y también de titanio (J. Winkler, Titandioxid, (2003), cap 3.4, páginas 38-41, ISBN 3-87870-738-X). Tras este tratamiento, la superficie de las partículas de dióxido de titanio se modifica correspondientemente, de modo que las partículas están constituidas como máximo en 99 % en peso por dióxido de titanio, preferentemente como máximo en 95 % en peso, en especial preferentemente como máximo en 85 % en peso, referido a la masa total de la partícula. Además, las partículas están constituidas preferentemente en al menos 80 % en peso, preferentemente en al menos 85 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos 90 % en peso por dióxido de titanio, referido a la masa total de las partículas. Las partículas de dióxido de titanio tratadas inorgánicamente son igualmente partículas primarias en el sentido de la invención.

Son partículas preferentes partículas de dióxido de titanio, opcionalmente con modificación inorgánica.

Mediante el tratamiento de superficie según la invención se aumenta la densidad de empaquetadura de las partículas, que se hace visible entonces en una densidad aparente reducida y también una fluidez mejorada.

Las partículas tratadas superficialmente según la invención presentan preferentemente una tendencia a la formación de polvo reducida. La tendencia a la formación de polvo frente a partículas tratadas con silicona se reduce de modo especialmente preferente en al menos 13 %, preferentemente 21 %, de modo más preferente 25 %, y en especial preferentemente al menos 30 %.

La tendencia a la formación de polvo se puede determinar en una denominada cámara de polvo. En este caso se expone una cantidad de partículas definida, por ejemplo 100 g, a la caída libre en la atmósfera del ambiente en un tubo de bajada. Las partículas sedimentan en la atmósfera en el fondo de un cilindro y una parte permanece como polvo en la fase gaseosa del volumen de caída. Se succiona el volumen que está sobre el sedimento, y en este caso se separa por filtración el polvo contenido. Mediante pesada del filtro se determina la cantidad de polvo.

Las partículas según la invención presentan preferentemente una masa de polvo de menos de 80 mg/100 g, de modo especialmente preferente de menos de 65 mg/100 g, y en especial preferentemente de menos de 50 mg/100 g.

La fluidez de polvo se puede efectuar, por ejemplo, con un aparato de cizallamiento RST-XS (D. Schulze, Pulver und Schüttgüter, Springer, 2006, capítulo 3.1.4, página 42). La muestra de material a granel se carga a tal efecto desde

5 arriba con una fuerza (fuerza normal) de 3,5 kPa en una célula de medición. Durante la medición, la célula de cizallamiento rota lentamente (ω). Se produce una deformación por cizallamiento de la muestra de material a granel. Se mide la fuerza necesaria (F_1 y F_2). A partir de la proporción de tensión de solidificación σ_1 respecto a resistencia del material a granel σ_c se determina la fluidez ff_c del material a granel. Cuanto mayor es la fluidez ff_c , tanto mejor fluye el material a granel.

Las partículas según la invención presentan preferentemente una fluidez de polvo de más de 1,5. La determinación de la fluidez de polvo se puede efectuar análogamente a la norma ASTM D6773-08.

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

Las composiciones según la invención en forma de mezcla básica presentan preferentemente un valor de filtro de presión (14 μm) de hasta 1,2 bar * cm^2 / g , de modo más preferente de hasta 1,0 bar * cm^2 / g , y en especial de hasta 0,8 bar * cm^2 / g . Los valores de filtro de presión se pueden determinar como se describe en los ejemplos.

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

20 Otra posibilidad de valoración de la dispersabilidad consiste en la determinación de la finura de partículas según la invención, por ejemplo en una pasta blanca bajo condiciones de dispersión definidas. A tal efecto es apropiado, por ejemplo, un grindómetro, por ejemplo según Hegman. La determinación se puede realizar, por ejemplo, según la norma DIN EN 21524 (correspondientemente a la norma ISO 1525). Las partículas según la invención debían ser lo más finas posible, preferentemente menores que 20 μm , de modo especialmente preferente menores que 18 μm , en especial menores que 16 μm , no debiendo ser las partículas menores que 0,1 μm , preferentemente no menores que 1 μm .

25 Otro objeto de la invención es el empleo de las partículas según la invención para la producción de composiciones poliméricas.

Las partículas según la invención se emplean preferentemente para la producción de composiciones.

Empleo de las composiciones poliméricas que contienen las partículas según la invención para la elaboración para dar cuerpos moldeados o láminas de material sintético.

30 Otro objeto de la invención son composiciones que contienen al menos un polímero y al menos partículas según la invención.

Además de las partículas según la invención, las composiciones según la invención contienen al menos un polímero.

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

40 Las composiciones que contienen termoplástico según la invención se elaboran para dar mezclas básicas y/o láminas de material sintético.

Las composiciones se elaboran preferentemente para dar mezclas básicas, cuerpos moldeados de material sintético y/o láminas de material sintético.

Además, las composiciones que contienen durómeros según la invención se elaboran preferentemente para dar cuerpos moldeados de material sintético.

Además, la resistencia a la tracción de cuerpos moldeados de material sintético según la invención se mejora preferentemente frente al estado de la técnica (partículas tratadas que contienen aceite de silicona) en al menos 10 %, es decir, se aumenta correspondientemente. Además, la tenacidad al impacto se mejora frente al estado de la técnica (partículas tratadas que contienen aceite de silicona) en al menos 10 %, preferentemente al menos 15 %, en especial preferentemente al menos 20 %, es decir, se aumenta correspondientemente.

Los cuerpos moldeados de material sintético durómeros basados en poliéster según la invención presentan preferentemente una resistencia a la tracción de más de 70 MPa.

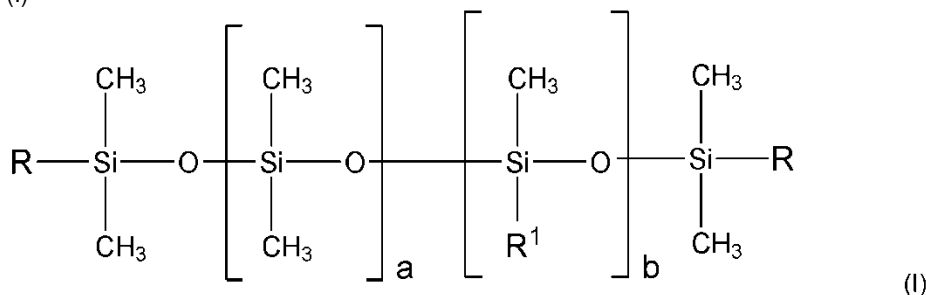
Los cuerpos moldeados de material sintético durómeros basados en poliéster según la invención presentan preferentemente una tenacidad al impacto de más de 50 kJ/m².

De modo especialmente preferente, los cuerpos moldeados de material sintético basados en poliéster según la invención presentan una mejora tanto de la resistencia a la tracción como también de la tenacidad al impacto de al menos 10 %, en este caso, los valores absolutos de resistencia a la tracción se han mejorado a más de 70 MPa, y los de tenacidad al impacto a más de 50 kJ/m².

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

Las partículas según la invención se pueden producir en principio conforme al estado de la técnica, pero preferentemente se producen mediante el procedimiento descrito a continuación.

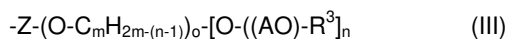
Otro objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento superficial de partículas de TiO₂, BaSO₄, ZnS y/o litopón, poniéndose en contacto las partículas primarias en el tratamiento con al menos un compuesto de la Fórmula (I)



con

R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo, preferentemente metilo,

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



con

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

m 2 a 4, preferentemente 3,

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

o 0 o 1, preferentemente 0,

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

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

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

a 20 a 200,

b 1 a 50,

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

empleándose los compuestos de la Fórmula (I) con una proporción de 0,01 a 2 % en peso, preferentemente 0,05 a 1 % en peso, de modo más preferente 0,1 a 0,8 % en peso, de modo más preferente 0,2 a 0,6 % en peso, y en especial preferentemente 0,3 a 0,5 % en peso, referido a la masa de partículas primarias a tratar.

Otras preferencias respecto al agente de tratamiento de superficie de la Fórmula (I) se indican ya anteriormente.

10 El tratamiento de superficie de partículas primarias se puede efectuar por vía anhidra o en húmedo, en el caso de realización en húmedo, ésta se realiza preferentemente en emulsión. Si el tratamiento de superficie se realiza con un polietersiloxano de la Fórmula (I) emulsionado, esto se puede efectuar bajo adición de emulsionantes.

En la preparación de polietersiloxanos de la Fórmula (I) como emulsiones son preferentes emulsiones de aceite en agua que contienen 5 a 70 % en peso de polietersiloxanos, 1 a 20 % en peso de emulsionantes y 20 a 94 % en peso de agua. Los procedimientos para la producción de emulsiones de silicona son conocidos por el especialista. La producción se efectúa habitualmente mediante agitación de todos los componentes, y en caso dado 15 homogeneización subsiguiente con dispersadores de chorro, homogeneizadores rotor-estator o rotor-rotor, molinos coloidales u homogeneizadores de alta presión. Se describen métodos para la producción de emulsiones, por ejemplo, en los documentos EP0093310, DE2555048, EP1132417.

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

Son emulsionantes aniónicos ejemplares, pero no limitados a los mismos: alquilsulfatos, en especial con 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo, alquil- y alquilariletersulfatos con 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo y 1 a 40 unidades óxietileno u oxipropileno. Sulfonatos, en especial alquilsulfonatos con 8 a 22 átomos de 25 carbono, alquilarilsulfonatos con 8 a 22 átomos de carbono, mono- y diésteres de sales de sulfosuccinatos de ácidos carboxílicos con 8 a 22 átomos de carbono en la unidad alquilo, arilo, alcarilo o arilalquilo. Monoésteres y diésteres de ácido fosfórico y sus sales, en especial alquil- y alcarilsulfatos con 8 a 22 átomos de carbono en la unidad orgánica, alquileter- y alcarileterfosfatos con 8 a 22 átomos de carbono en la unidad alquilo o alcarilo y 1 a 40 unidades oxietileno. Como es bien sabido en el campo de emulsionantes, en el caso de emulsionantes aniónicos, los 30 emulsionantes aniónicos pueden ser cationes metálicos alcalinos, amonio o aminas protonadas sustituidas, como las de trimetilamina o trietanolamina. Normalmente son preferentes iones amónicos, sódicos y potásicos.

Son emulsionantes catiónicos ejemplares, pero no limitados a los mismos: sales de aminas grasas primarias, secundarias y terciarias con 8 a 24 átomos de carbono, con ácido acético, ácido sulfúrico, cloruro de hidrógeno y 35 ácidos fosfóricos. Sales alquil- y alquilfenilamónicas cuaternarias, en especial aquellas que poseen 6 a 24 átomos de carbono, especialmente sus halogenuros, sulfatos, fosfatos y acetatos. Sales de alquilpiridinio, alquilimidazolío y alquiloxazolínio, en especial aquellas con una cadena de alquilo de hasta 18 átomos de carbono, especialmente sus halogenuros, sulfatos, fosfatos y acetatos.

Como emulsionantes anfóteros se ofrecen: aminoácidos con sustituyentes de cadena larga, como por ejemplo sales de N-alquildi(aminoetil)glicina o ácido N-alquil-2-aminopropiónico. Betaínas, como por ejemplo sales N-(3- 40 acilamidopropil)-N,N-dimetilamónicas con un radical acilo con 8 a 20 átomos de carbono.

Son emulsionantes no ionógenos ejemplares, pero no limitados a los mismos: condensados de polioxietileno de ácidos grasos o alcoholes grasos con 8 a 22 átomos de carbono con hasta un 95 % en peso de contenido en oxietileno, referido al peso molecular del emulsionantes; derivados de polioxietileno de fenoles con 6 a 20 átomos de 45 carbono en el compuesto aromático y hasta un 95 por ciento de contenido en oxietileno; condensados de oxietileno de monoésteres de ácido graso de glicerina con 10 a 22 átomos de carbono y hasta un 95 por ciento de oxietileno; ésteres de sorbitano de ácidos grasos con 10 a 22 átomos de carbono; ésteres de polioxietilensorbitano de ácidos

grasos con 10 a 22 átomos de carbono; amidas etoxiladas, aminas etoxiladas, polisiloxanos alcoxlados, copolímeros en bloques de óxido de propileno, étileno, y/u otros epóxidos.

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

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

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

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

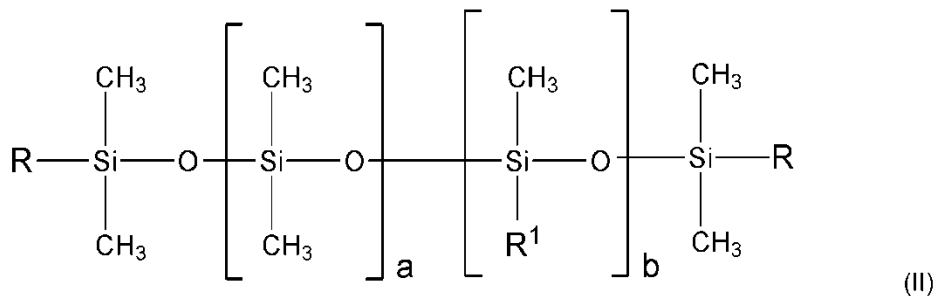
La primera etapa se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas hasta 60°C.

20 En la segunda etapa se molturan las partículas de la primera etapa. Son molinos preferentes molinos de chorro de vapor, molinos de púas, molinos de chorro de aire, molinos de cilindros o molinos tubulares de bolas, es especialmente preferente un molino de chorro de vapor.

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

25 En el segundo paso del procedimiento según la invención, las partículas se molturan en un molino de chorro de vapor a una presión de 8 a 20 bar, preferentemente 10 a 19 bar, de modo más preferente 12 a 18 bar.

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



30 R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo,
R¹ igual a hidrógeno,
con las definiciones de restos e índices citadas anteriormente,

con poliéteres insaturados en posición terminal, como se describen, por ejemplo, en el documento EP1520870.

Los poliéteres a hidrosililar satisfacen la Fórmula (IIIa)

35 $Y-(O-C_mH_{2m-(n-1)})_o-[O-((AO)-R^3)]_n$ (IIIa)

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

En una forma de realización especial, para la síntesis de poliéteres se pueden emplear alcoholes iniciadores, que conducen a poliéteres ramificados, que presentan entonces dos o más cadenas de oxialquileno. Los alcoholes iniciadores serían monoaliléter de trimetilolpropano o los monoaliléteres de glicerina. Según la invención son preferentes monoaliléteres de glicerina, en especial los monoaliléteres de glicerina de sustitución alílica en posición terminal.

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

Las partículas según la invención, las composiciones según la invención que contienen las partículas según la invención, así como el empleo según la invención de partículas y sus composiciones, y además el procedimiento según la invención para la producción de partículas, se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente invención se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se indican datos en %, si no se indica lo contrario se trata de datos en % en peso. En el caso de composiciones, si no se indica lo contrario, los datos en % se refieren a la composición total. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de media másica (media ponderal). Si a continuación se indican valores de medición, si no se indica lo contrario, éstos valores de medición se determinan a una presión de 101325 Pa y a una temperatura de 25 °C.

Breve descripción de las figuras:

Figura 1: la figura muestra el principio de la cámara de polvo, cuyo funcionamiento se describe detalladamente en el Ejemplo 3 en E1. Las cifras significan: 1) caja de caída, 2) palanca de desbloqueo, 3) cilindro de vidrio, 4) compuerta, 5) goma de sellado, 6) tubo de ensayo (re lleno con algodón de cuarzo), 7) +9) botella de lavado (re lleno con algodón de cuarzo), 8) bomba de vacío, 10) contador de gas, la letra G en la salida del contador de gas designa la salida para el gas succionado.

Figura 2: la figura muestra el principio de la célula de medición del aparato de cizallamiento RST-XS, cuyo funcionamiento se describe detalladamente en el Ejemplo 4 en E6. ω : rotación de la célula de medición, F_1 y F_2 : fuerzas para la retención de la tapa de la célula de medición, F_N fuerza normal de la tapa sobre la célula de medición.

Ejemplos:

Métodos y materiales generales

Lupolen Purell 1800 SP 15	Low density Polyethylen	Lyondell Basell
Palapreg P17-02	Polyesterharz	DSM
Palapreg H814-01	Polyesterharz	DSM
TEGOMER DA626		Evonik Industries AG
TEGOMER M-Si2650		Evonik Industries AG
Trigonox C		AkzoNobel Polymers
Millicarb OG		Omya
Coathylene HA 1681		DuPont
Ftalato de dioctilo (DOP)		BASF
Metilisotiazolinona (MIT)		Thor Chemie

Viscosidad:

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

Análisis espectroscópicos:

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

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

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

Determinación del contenido en SiH

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

35 **Ejemplo 1: síntesis**

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

Monoaliléter de glicerina, que se empleó en el poliéter PE10 y monoaliléter de trimetilolpropano, que se empleó en el poliéter PE11.

Tabla 1: composición de los poliéteres empleados

Poliéter	PO, [% en peso]	EO, [% en peso]	BO, [% en peso]	Mw [g/mol]
PE1	77	23		1057
PE2	80	20		518

Poliéter	PO, [% en peso]	EO, [% en peso]	BO, [% en peso]	Mw [g/mol]
PE3	100	0		414
PE4	68	32		1417
PE5	88	12		1336
PE6	72	28		1219
PE7	90	10		1180
PE8	80	10	10	1194
PE9	83	10	7	1194
PE10	90	10		1248
PE11	90	10		1298

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

Tabla 2: propiedades de los siloxanos de hidrógeno empleados

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

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

10 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG conectado, refrigerante de reflujo y termómetro interno, se dispusieron el siloxano de hidrógeno SiH empleado y el PE hidroxifuncional insaturado en posición terminal empleado en proporción de 1,35 moles de alilpoliéter por equivalente molar de SiH, y se calentó bajo agitación a 70°C. Se añadieron 5 ppm de platino en forma de complejo Pt₂(diviniltetrametildisiloxano)₃ (catalizador de Karstedt, 1,5 % de Pt en decametilciclopentasiloxano) con una jeringa. La conversión determinada mediante volumetría de gases era cuantitativa en el intervalo de 1 a 3 horas de tiempo de reacción posterior a 70-80°C. Tras filtración se obtuvieron líquidos de color ámbar, claros, viscosos.

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

Ejemplo	Siloxano de hidrógeno	Poliéter
O1	SH2	PE1
O2	SH2	PE5
O3	SH1	PE1
O4	SH2	PE3
O5	SH2	PE6
O6	SH3	PE1
O7	SH4	PE2
O8	SH1	PE2
O9	SH4	PE3
O10	SH4	PE1
O11	SH2	PE4
O12	SH2	PE7
O13	SH4	PE1 + PE5

Ejemplo	Siloxano de hidrógeno	Poliéter
O14	SH2	PE8
O15	SH2	PE9
O16	SH2	PE10
O17	SH2	PE11

Ejemplo 2: emulsiones

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

10 **Ejemplo 3: tratamiento superficial de partículas**

V1: tratamiento de partículas de TiO₂ en fase anhidra

15 El material de partida para el tratamiento de superficie anhidro de dióxido de titanio con polietersiloxanos era un TiO₂ en modificación de rutilo con una modificación inorgánica de óxido de silicio y óxido de aluminio. Este polvo se mezcló con la cantidad de polietersiloxano (agente de tratamiento de superficie) indicada en la Tabla 4, y se homogeneizó durante 60 segundos en un mezclador Lödige. Después se molturó por vía anhidra el TiO₂ humedecido con polietersiloxano con 18 bar de vapor. Alternativamente, la molturación se puede efectuar por medio de molino de púas, molinos de chorro de aire, molinos de cilindros o molinos tubulares de bolas.

V2: tratamiento de partículas de TiO₂

20 El material de partida para el tratamiento de superficie en húmedo de TiO₂ con polietersiloxanos era una torta de filtración de TiO₂ tras la modificación inorgánica, presentándose el TiO₂ en la modificación de rutilo, y estando constituida la modificación inorgánica por dióxido de silicio y óxido de aluminio. Esta torta de filtración se redispersó en agua por medio de un disolventor y se añadió a la suspensión la cantidad de emulsión de polietersiloxano según el Ejemplo 2 indicada en la Tabla 4. Esta suspensión se secó por pulverización, y después se molturó por vía anhidra el grano de pulverización con ayuda de un molino de chorro de vapor con 18 bar de vapor.

25 V3: tratamiento de partículas de BaSO₄ en fase anhidra

El material de partida para el tratamiento de superficie anhidro de sulfato de bario con polietersiloxanos era un sulfato de bario precipitado por vía química en húmedo (el denominado *Blanc fixe*), que no se molturó aún por vía anhidra, es decir, por ejemplo que se molturó por chorro de vapor.

30 Este polvo se mezcló con la cantidad de polietersiloxano indicada en la Tabla 4 y se homogeneizó en un mezclador Lödige durante 60 segundos. Después se molturó por vía anhidra el BaSO₄ humectado con polietersiloxano en un molino de chorro de vapor con 10 bar de vapor. Alternativamente, la molturación se puede efectuar por medio de molino de púas, molinos de chorro de aire, molinos de cilindros o molinos tubulares de bolas.

V4: tratamiento de partículas de ZnS en fase anhidra

35 El material de partida para el tratamiento de superficie anhidro de sulfuro de cinc con polietersiloxanos era un sulfuro de cinc precipitado por vía química en húmedo (la denominada *Sachtolith*), que no se molturó aún por vía anhidra, es decir, por ejemplo que se molturó por chorro de vapor. Este polvo se mezcló con la cantidad de polietersiloxano indicada en la Tabla 4 y se homogeneizó en un mezclador Lödige durante 60 segundos. Después se molturó por vía anhidra el ZnS humectado con polietersiloxano en un molino de chorro de vapor con 10 bar de vapor.
40 Alternativamente, la molturación se puede efectuar por medio de molino de púas, molinos de chorro de aire, molinos de cilindros o molinos tubulares de bolas.

V5: tratamiento de partículas de litopón en fase anhidra

5 El material de partida para el tratamiento de superficie por vía anhidra de litopón con poliestersiloxanos era litopón, que había producido en una coprecipitación química en húmedo de BaSO₄ y ZnS, y que no se molturó aún por vía anhidra, es decir, por ejemplo que se molturó por chorro de vapor. Este polvo se mezcló con la cantidad de polietersiloxano indicada en la Tabla 4 y se homogeneizó en un mezclador Lödige durante 60 segundos. Después se molturó por vía anhidra el litopón humectado con polietersiloxano en un molino de chorro de vapor con 10 bar de vapor. Alternativamente, la molturación se puede efectuar por medio de molino de púas, molinos de chorro de aire, molinos de cilindros o molinos tubulares de bolas.

10 Las partículas indicadas en la Tabla 4 P4, P7, P8, P9, P16, P18, P20, P21, P23, P24, P25, P26, P27 y P31 no son según la invención. P25A son partículas de dióxido de titanio con tratamiento posterior inorgánico, que se han tratado con chorro de vapor sin un tratamiento de superficie orgánico o según la invención. P25B son partículas de dióxido de titanio con tratamiento posterior inorgánico, que se han tratado con chorro de vapor, tratamiento de superficie con aceite de silicona. P26 son pigmentos de rutilo comerciales para aplicaciones de materiales sintéticos, producidos según el procedimiento de sulfato, origen: Europa.

15 Tabla 4: partículas de TiO₂, BaSO₄, ZnS y litopón que se trataron superficialmente según el procedimiento del Ejemplo 3

AS: alquilsiloxano comercial de Evonik Industries AG

TMP: trimetilpropano de BASF

20 Cantidad: % en peso de agente de tratamiento referido a la masa de partículas sin tratamiento superficial según la invención.

Partícula	Método	Agente de tratamiento de superficie	Cantidad
P1	V1	O1	0,42
P2	V1	O2	0,43
P3	V1	O3	0,46
P4	V1	O4	0,34
P5	V1	O5	0,42
P6	V1	O6	0,42
P7	V1	O7	0,44
P8	V1	O8	0,44
P9	V1	O9	0,48
P10	V1	O10	0,46
P11	V1	O11	0,42
P12A	V1	O12	0,40
P12B	V1	O12	0,20
P12C	V1	O12	0,80
P13	V1	O13	0,42
P14	V2	O3	0,40
P15	V2	O5	0,40
P16	V2	O7	0,43
P17	V3	O12	0,42
P18	V3	TMP	0,35
P19	V4	O12	0,45

Partícula	Método	Agente de tratamiento de superficie	Cantidad
P20	V4	AS	0,45
P21	V4	TMP	0,35
P22	V5	O12	0,42
P23	V5	AS	0,45
P24	V5	TMP	0,35
P25A		ninguno	0
P25B	V1	Aceite de silicona	0,41
P26		Aceite de silicona	0,4 a 0,5
P27	V1	AS	0,40
P28	V1	O14	0,40
P29	V1	O15	0,40
P30	V1	O16	0,40
P31	V1	O17	0,40

Ejemplo 4: determinaciones de propiedades de partículas tratadas superficialmente

E1: determinación de polvo:

- 5 En una instalación como se muestra en la Fig. 1 se pesaron 100 g de sustancia a analizar en la caja de caída 1). La caja de caída se bloqueó con la palanca 2) y se colgó en el cilindro de vidrio 3) (800 mm de altura, diámetro 150 mm). El tubo de ensayo 6) se llenó con algodón de cuarzo, se pesó y se introdujo en el cilindro de vidrio 3). Uno de los extremos del tubo de ensayo 6) se cerró a través de la compuerta 4). El otro extremo se conectó a una bomba de vacío 8) por medio de un tubo de vacío a través de una botella de lavado 7) rellena con algodón de cuarzo. A través de otra botella de seguridad 9) rellena con algodón de cuarzo se conectó un contador de gas.
- 10 Se desbloqueó la caja de caída 2). La muestra cayó en el cilindro de vidrio y se formó polvo. Diez segundos tras el desbloqueo por medio de la compuerta 4) se retiró el sellado de goma 5) de la entrada del tubo de ensayo. Se retira la caja de caída cuidadosamente. 20 segundos tras la apertura de la compuerta se puso en funcionamiento la bomba de vacío y se succionaron exactamente 20 l de aire a través del cilindro de vidrio abierto por la parte superior.
- 15 El rendimiento de la bomba de vacío se situaba en 10 l/min. Tras desconexión de la bomba de vacío se extrajo el tubo de ensayo 6) pesado, y se pesó posteriormente. Como medida para el polvo se indicó la diferencia de peso en [mg / 100 g] de polvo.

La determinación se realizó como determinación doble. Los valores medios de estas mediciones se indican en la Tabla 5.

Tabla 5: determinación de polvo según el Ejemplo 4 de partículas tratadas superficialmente según el Ejemplo 3

Partícula	Masa de polvo [mg/100g]
P1	33
P2	29
P3	46
P4	120
P5	68
P6	59
P7	95

ES 2 745 981 T3

Partícula	Masa de polvo [mg/100g]
P8	86
P9	86
P10	37
P11	46
P12A	61
P12B	36
P12C	75
P13	45
P14	51
P15	63
P16	77
P17	8
P18	84
P19	45
P20	96
P21	89
P22	17
P23	88
P24	95
P25A	12
P25B	87
P26	95
P27	98
P28	14
P29	45
P30	29
P31	76

Las partículas no según la invención presentan una masa de polvo de más de 80 mg/100 g.

E6: fluidez de polvo

- 5 La determinación de la fluidez de polvo se efectúa con el aparato de cizallamiento RST-XS. La muestra de material a granel se carga a tal efecto desde arriba con una fuerza (fuerza normal) de 3,5 kPa en una célula de medición. Durante la medición, la célula de cizallamiento rota lentamente (ω). Se impide que la tapa gire con ayuda de dos barras de tracción. Se produce una deformación por cizallamiento de la muestra de material a granel. Se mide la fuerza necesaria (F_1 y F_2). A partir de la proporción de tensión de solidificación σ_1 respecto a resistencia del material a granel σ_c se determina la fluidez ff_c del material a granel.
- 10 Los resultados de medición se representan en la Tabla 6.

Cuanto mayor es la fluidez ff_c , tanto mejor fluye el material a granel. Se definen los siguientes intervalos de diferente fluidez (D. Schulze, Pulver und Schüttgüter, Springer, 2006, capítulo 3.1.4, página 42):

ff_c menor o igual a 1, no fluido, endurecido

ff_c mayor que 1 a igual a 2, muy cohesivo (a no fluido)

ff_c mayor que 2 a igual a 4, cohesivo

ff_c mayor que 4 a igual a 10, ligeramente fluido

ff_c mayor que 10, libremente fluido.

5

Tabla 6: fluidez de polvo ff_c según el Ejemplo 4 de partículas tratadas superficialmente según el Ejemplo 3

Partícula	ff _c
P1	1,9
P2	1,8
P3	1,8
P4	1,3
P5	1,9
P6	1,7
P7	1,2
P8	1,1
P9	1,3
P10	1,8
P11	1,7
P12A	1,9
P12B	1,7
P12C	2,2
P13	1,7
P14	1,6
P15	1,8
P16	1,5
P17	2,3
P18	1,4
P19	1,9
P20	1,3
P21	1,4
P22	1,7
P23	1,3
P24	1,5
P25A	1,0
P25B	1,4
P26	1,3
P27	1,4
P28	2,0
P29	1,8

Partícula	ffc
P30	1,6
P31	1,5

Las partículas no según la invención presentan una fluidez de polvo menor o igual a 1,5.

Ejemplo 5: composiciones

5 Z1: mezclas básicas

Las composiciones con termoplásticos se denominan también mezclas básicas. Estas mezclas básicas se pueden producir según la siguiente prescripción.

10 En primer lugar se produjo una mezcla anhidra a partir de las partículas tratadas superficialmente a analizar y polietileno como ejemplo de un termoplástico (LDPE: Lupolen Purell 1800 SP 15) en una concentración de 50 % en peso, pesándose ambos componentes en una botella de material sintético, y mezclándose a continuación 15 min en un rodillo de tarro. La mezcla anhidra resultante se introdujo en la unidad de dosificación Brabender y se alimentó a la elaboración a través de una hélice transportadora a la extrusora de husillo doble Leistritz DS Extruder ZSE 18HP. Con un índice de revoluciones de 150 revoluciones por minuto (rpm) y un ajuste de temperatura de 150°C en todas las zonas se efectuó la elaboración para dar la mezcla básica. Se granuló la barra de polímero.

15 Según esta prescripción se produjeron las composiciones Z1-P1 a Z1-P27.

Z2: pasta blanca

Como ejemplo de composiciones con plastificantes se produjeron pastas blancas.

20 En un tarro disolvedor de 250 ml se pesaron 90 g de ftalato de dioctilo (DOP). Bajo ligera agitación se incorporaron en porciones 167 g de partículas tratadas superficialmente con un disco disolvedor de 3 cm (aproximadamente 5 m/sec) en el intervalo de tres min. Se puso en funcionamiento el disolvedor a 12500 rpm y se dispersó cinco min.

Según esta prescripción se produjeron las composiciones Z2-P1, etc, Z2-P27.

Z3: composiciones de durómero

25 a: pasta concentrada: se predispersaron los pigmentos en resina soporte (una resina de poliéster insaturada; SMC) por medio del disolvedor. La concentración de pigmentos en las pastas se situaba en 70 % en peso. La dispersión fina se efectuó a través de un molino de perlas. (1 h por lotes, perlas de vidrio 2 mm). La viscosidad de las pastas se situaba aproximadamente en 0,6 Pa*s. Se produjeron las composiciones Z3a-P27 y Z3a-P12A.

b: productos semiacabados: se mezclaron los componentes de receta correspondientemente a la Tabla 7 por medio del disolvedor. La viscosidad de pasta se situaba en el intervalo de 3 a 20 Pa*s.

30 Tabla 7: composiciones de pastas para la producción de productos semiacabados, se indican las partes en peso, cuya suma asciende a más de 100, Z3b-P27 no es según la invención

Componente	Función	Z3b-P27	Z3b-P12
Palapreg P17-02	Resina de poliéster	70,0	70,0
Palapreg H814-01	Resina de poliéster	30,0	30,0
TEGOMER DA626	Aditivo dispersante	1,5	1,5
TEGOMER M-Si2650	Aditivo de proceso	2,0	2,0
Trigonox C	Iniciador	1,5	1,5

Componente	Función	Z3b-P27	Z3b-P12
Millicarb OG	Carbonato de calcio	170,0	170,0
Coathylene HA 1681	Agente separador	5,0	5,0
P12A	Partícula	0	8,5
P27	Partícula	8,5	0

Para la fabricación de productos semiacabados se elaboraron estos sistemas de resina junto con 25 % de fibras de vidrio (Vetrotex P204 2400 tex) para dar productos preimpregnados.

5 Parámetros de elaboración de prensa: temperatura = 150 a 155 °C, presión = aproximadamente 80 bar (1000 kN), tiempo = 150 a 180 sec, velocidad de cierre = 8 mm/s.

Ejemplo 6: control de la dispersabilidad de partículas tratadas superficialmente

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

10 La determinación del valor del filtro de presión se efectuó con la extrusora monohusillo Brabender Plasti-Corder LAB Station (diámetro/longitud de husillo: 30 mm/25D). Se empleó un paquete de tamices de la firma GKD con un PZ-Microdur 14 (finura de filtro 14 µm) y un tejido de apoyo con 315 µm de anchura de malla. La extrusora se calentó a una temperatura de 200°C. La temperatura del equipo filtrante se ajustó a 230°C. Tras lavado minucioso de la extrusora con LDPE se integró el alojamiento del filtro con el paquete de tamices. Tras emisión del granulado de mezcla básica a analizar y salida del material pigmentado en el bypass, se condujo la corriente de fusión a través del paquete de tamices y se inició el registro de datos de medición informatizado. Los datos de medición se registraron hasta la consecución de una presión máxima de 150 bar, o bien hasta una duración de 60 minutos en el caso de aumento de presión reducido. El rendimiento se situaba en 40 g/min.

Los resultados de medición se representan en la Tabla 8.

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

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

- 20
- p_{max}: presión final [bar]
 - p₀: presión inicial [bar]
 - F: superficie de filtro = 6,16 cm²
 - t: tiempo de medición [min]
 - 25 K: concentración [% en peso] de pigmento, referido a la composición total
 - G: rendimiento [g/min]

Tabla 8: valores de filtro de presión según el Ejemplo 6 (E2) de composiciones según el Ejemplo 5 (Z1)

Composiciones	Valor de filtro de presión [bar * cm ² / g]
Z1-P1	0,39
Z1-P2	0,48
Z1-P3	0,93
Z1-P4	1,65
Z1-P5	0,41
Z1-P6	0,88
Z1-P7	2,49

ES 2 745 981 T3

Composiciones	Valor de filtro de presión [bar * cm ² / g]
Z1-P8	3,90
Z1-P9	2,77
Z1-P10	0,33
Z1-P11	0,40
Z1-P12A	0,20
Z1-P12B	0,67
Z1-P12C	0,13
Z1-P13	0,89
Z1-P14	0,44
Z1-P15	0,38
Z1-P16	0,63
Z1-P17	0,82
Z1-P18	1,65
Z1-P19	0,65
Z1-P20	1,79
Z1-P21	4,23
Z1-P22	0,38
Z1-P23	1,10
Z1-P24	5,33
Z1-P25A	6,55
Z1-P25B	3,70
Z1-P26	2,38
Z1-P27	1,06
Z1-P28	0,45
Z1-P29	0,87
Z1-P30	1,79
Z1-P31	1,91

Cuanto menor es el valor tanto mejor es la dispersión del pigmento en el polímero. Valores de filtro de presión ≥ 1 bar*cm²/g muestran una dispersabilidad deficiente.

E3: control de la mezcla básica en láminas planas de polímero:

- 5 Se extrusieron las mezclas básicas según el Ejemplo 5 (Z1) para dar láminas según el siguiente procedimiento. A tal efecto se diluyeron las mezclas básicas con granulado de LDPE (Purell PE 3020H) a una concentración de 10 % en peso de pigmento. A tal efecto se añadieron mezcla básica y granulado de polímero a una botella de material sintético y se agitaron a mano ½ min. Después se extrusionó la muestra en la extrusora monohusillo Brabender Plasti-Corder LAB Station (diámetro/longitud de husillo 30 mm/25D) con 15 rpm y una temperatura de 190°C. A través de una tobera de ranura ancha se descargó una lámina de aproximadamente 8 cm de anchura. La barra laminar se extrajo a través de una banda transportadora, se enfrió y se arrolló.

- 15 A partir de la barra laminar se valoraron 5 fragmentos de aproximadamente 50 cm de longitud. La valoración se efectuó al trasluz respecto al número de aglomerados no dispersados en dos aumentos diferentes (0 veces: sin aumento; 30 veces: con aumento de treinta veces). En este caso, el tamaño de las motas, que están constituidas por aglomerados no completamente dispersados, no tenía influencia sobre la calificación.

ES 2 745 981 T3

5 Los resultados se calificaron en un sistema de cinco grados, siendo la nota 1 ninguna mota, la nota 2 motas aisladas (había superficies de ensayo con 1 a 2 motas, pero también superficies de ensayo sin motas), la nota 3 número moderado de motas (todas las superficies de ensayo tenían motas, éstas se situaban en promedio en menos de 5 por superficie de ensayo), la nota 4 numerosas motas (todas las superficies de ensayo presentaban 5 a 10 motas), y la nota 5 muchas motas (todas las superficies de ensayo tenían al menos 10 motas).

Los valores de la Tabla 9 resultan como nota del recuento de 5 superficies de ensayo.

A partir de la nota 3, las mezclas básicas son inapropiadas para la producción de láminas. En este caso se valora en primer lugar sin aumento.

10 Tabla 9: calificación de las superficies de ensayo según el Ejemplo 6 (E3) partiendo de composiciones según el Ejemplo 5 (Z1)

Composiciones	Sin aumento	Con aumento de 30 veces
Z1-P1	1,5	2,5
Z1-P2	1,5	2,5
Z1-P3	2	3
Z1-P4	1,5	2,5
Z1-P5	1,5	2,5
Z1-P6	1,5	2,5
Z1-P7	2,5	3
Z1-P8	1,5	2,5
Z1-P9	2,5	3,5
Z1-P10	2,5	4
Z1-P11	2,5	3,5
Z1-P12A	2	3
Z1-P12B	2,5	3
Z1-P12C	1,5	2
Z1-P13	1	2,5
Z1-P14	1,5	2,5
Z1-P15	1	1
Z1-P16	1	1
Z1-P17	1,5	1,5
Z1-P18	2	2
Z1-P19	1,5	2
Z1-P20	2	2,5
Z1-P21	3,5	4
Z1-P22	1,5	1,5
Z1-P23	2,5	3
Z1-P24	3,5	4
Z1-P25A	4	4
Z1-P25B	2	2,5
Z1-P26	1,5	2,5
Z1-P27	2	2

E4: control en plastificantes

5 Se agitaron convenientemente con la espátula 3 g de pastas blancas producidas según el Ejemplo 5 (Z2) en un vaso de material sintético con la misma cantidad de DOP. Para la determinación de la finura se extendió la pasta diluida sobre la cuña de Hegman (grindómetro), en primer lugar sobre la cuña de Hegman en 0 a 100 μm , y después se extendieron las muestras correspondientes finas sobre la cuña de Hegman en 0 a 25 μm (firma Erichsen). Los valores de finura determinados visualmente en μm se anotaron y se representan en la Tabla 10.

Una finura de más de 20 μm muestra una dispersión deficiente.

Tabla 10: determinación de la finura según el Ejemplo 6 (E4) de composiciones según el Ejemplo 5 (Z2)

Composiciones	Finura [μm]
Z2-P1	15
Z2-P2	13
Z2-P3	50
Z2-P4	30
Z2-P5	20
Z2-P6	15
Z2-P7	22
Z2-P8	24
Z2-P9	65
Z2-P10	12
Z2-P11	18
Z2-P12A	17
Z2-P12B	19
Z2-P12C	16
Z2-P13	19
Z2-P14	15
Z2-P15	16
Z2-P16	17
Z2-P17	19
Z2-P18	22
Z2-P19	8
Z2-P20	26
Z2-P21	> 100
Z2-P22	9
Z2-P23	> 100
Z2-P24	> 100
Z2-P25A	> 100
Z2-P25B	50
Z2-P26	22
Z2-P27	35

ES 2 745 981 T3

Composiciones	Finura [μm]
No mensurable: >100	

E5: propiedades de productos semiacabados según el Ejemplo 5 (Z3b)

5 Se cortaron cuerpos de ensayo a partir del producto semiacabado. Bajo empleo de una plantilla, a partir del centro del producto preimpregnado se cortó, perpendicularmente al sentido de marcha del producto preimpregnado, un fragmento con las siguientes dimensiones: 27 cm x 38 cm. La placa presentaba un grosor de 4 mm.

10 Para los siguientes controles mecánicos se cortaron bandas de 10 cm de anchura transversalmente al sentido de marcha del producto preimpregnado a partir de los cuerpos de ensayo. Para el control de tenacidad al impacto se cortaron cuerpos de ensayo con la longitud de 80 mm. Para los ensayos de tracción, los cuerpos de ensayo presentaban 170 mm de longitud. Todos los cuerpos de ensayo se lavaron con agua corriente, se secaron con un paño y se almacenaron en cámara climatizada durante al menos 24 h.

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

15 Tenacidad al impacto (Charpy):

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

Tabla 11: resultados de los controles mecánicos según el Ejemplo (E5) de los productos semiacabados según el Ejemplo 5 (Z3b)

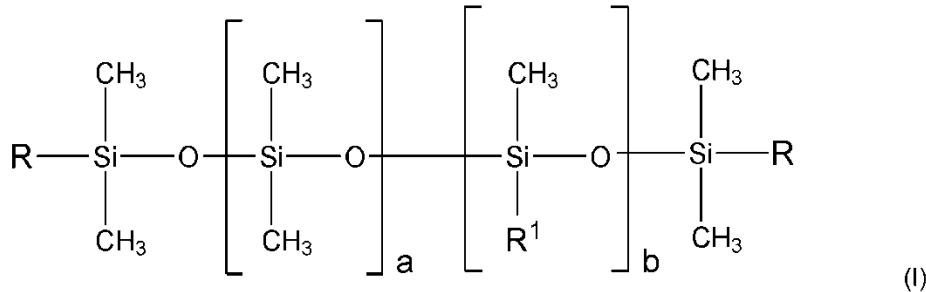
	Resistencia a la tracción [MPa]	Resistencia a la tracción [kJ/m^2]
Z3b-P27	63,1	47,9
Z3b-P12A	71,6	59,3
Z3b-P28	71,4	60,1
Z3b-P29	72,6	58,9

20 Frente al ejemplo no según la invención se puede observar el claro aumento de la resistencia a la tracción (en al menos 11 %) y de la tenacidad al impacto (en al menos 18 %) en el caso de empleo de las partículas según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Partículas de TiO₂, BaSO₄, ZnS y/o litopón tratadas superficialmente, obtenibles según un procedimiento para el tratamiento de superficie de partículas primarias, caracterizado por que, en el tratamiento, las partículas primarias se ponen en contacto con al menos un compuesto de la Fórmula (I)

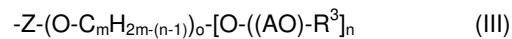
5



con

10 R igual o diferente a R¹, metilo o hidroxilo, preferentemente metilo,

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



con

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

m 2 a 4, preferentemente 3,

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

o 0 o 1, preferentemente 0,

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

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

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

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

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

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

empleándose los compuestos de la Fórmula (I) con una proporción de 0,01 a 2 % en peso, preferentemente 0,05 a 1 % en peso, de modo más preferente 0,1 a 0,8 % en peso, de modo más preferente 0,2 a 0,6 % en peso, y en especial preferentemente 0,3 a 0,5 % en peso, referido a la masa de partículas primarias a tratar.

30 2.- Partículas según la reivindicación 1, caracterizadas por que

R¹ es igual o diferente a un -(CH₂)_p-O-EO_x-PO_y-BO_z-R³,

ES 2 745 981 T3

con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R^1 sea al menos 70,

EO oxietileno,

PO oxipropileno,

BO oxibutileno,

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

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

z 0 a 20,

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

y R^3 se define como en la reivindicación 1.

10 3.- Partículas según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizadas por que la proporción numérica de índice a respecto a índice b es igual a 8 hasta 18, preferentemente 9 a 15, y en especial 10 a 12.

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

5.- Partículas según la reivindicación 2, caracterizadas por que

15 R es igual a metilo,

a 80 a 95,

b 5 a 8,

R^3 hidrógeno,

x 3 a 5,

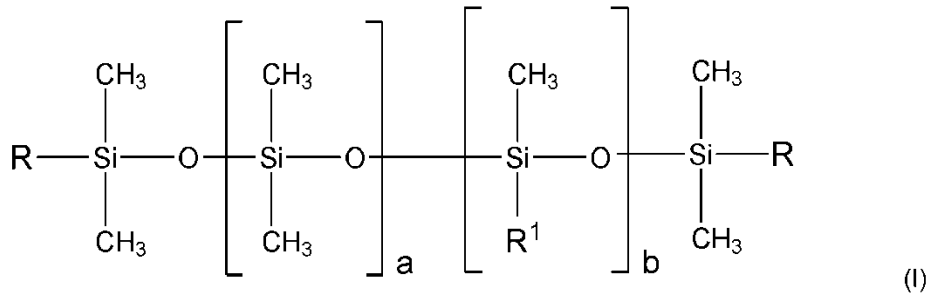
20 y 10 a 25, y

z 0.

6.- Partículas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que las partículas son TiO_2 .

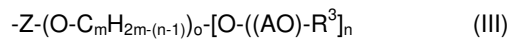
7.- Partículas según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas por que presentan un valor de polvo entre 80 mg por 100 g de partícula tratada superficialmente.

25 8.- Procedimiento para el tratamiento de superficie de TiO_2 , $BaSO_4$, ZnS y/o partículas de litopón, caracterizado por que las partículas primarias, en el tratamiento, se ponen en contacto con al menos un compuesto de la Fórmula (I)



con

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



con

- 10 Z igual a un resto alquileo ramificado o no ramificado con 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente 3 átomos de carbono,
 m 2 a 4, preferentemente 3,
 n 1 a 3, preferentemente 1 o 2, de modo especialmente preferente 1,
 o 0 o 1, preferentemente 0,
 15 AO igual o diferente a un resto oxialquileo que contiene restos oxietileno, oxipropileno y/u oxibutileno,
 R³ igual o diferente a hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,
 y con la condición de que la suma de átomos de carbono y oxígeno en R¹ sea al menos 70,
 a 20 a 200,
 b 1 a 50,
 20 con la condición de que b sea al menos 3 si ninguno de los restos R es igual a R¹,

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

9.- Empleo de las partículas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de composiciones poliméricas.

- 25 10.- Empleo según la reivindicación 9, caracterizado por que las composiciones poliméricas se elaboran para dar cuerpos moldeados o láminas de material sintético.

11.- Composiciones que contienen un polímero, caracterizadas por que contienen una partícula según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.

12.- Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que el polímero es un durómero o termoplástico.

13.- Composiciones según al menos una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizadas por que la composición es una mezcla básica, un cuerpo moldeado de material sintético o una lámina de material sintético.

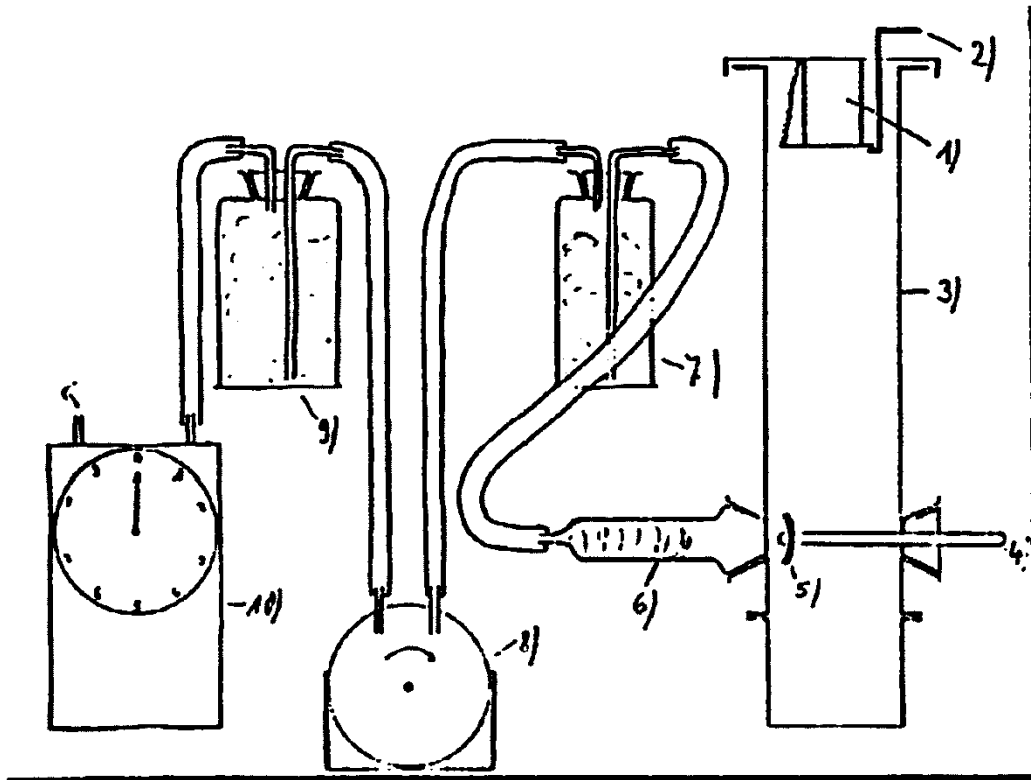


Figura 1

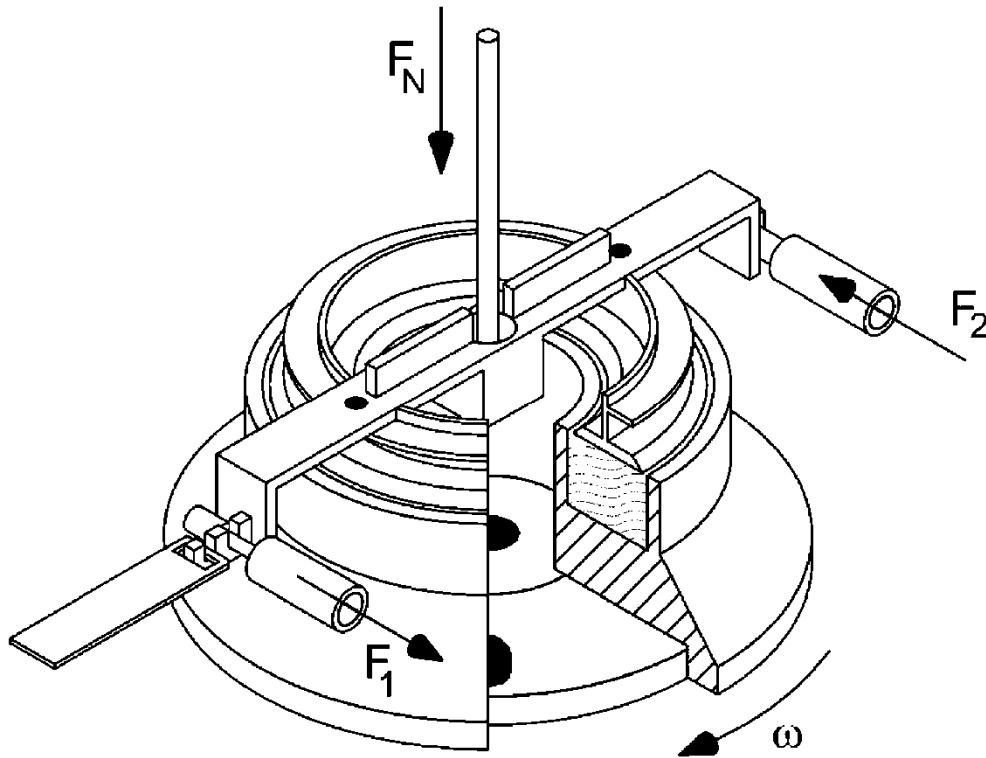


Figura 2