

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 348**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2014** **PCT/US2014/015798**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014** **WO14163765**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2014** **E 14707879 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018** **EP 2970637**

54 Título: **Nanomateriales compuestos de PET y recipientes preparados a partir de los mismos**

30 Prioridad:

13.03.2013 US 201361778571 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2018

73 Titular/es:

**LA CORPORATION DE L' ECOLE
POLYTECHNIQUE DE MONTREAL (50.0%)
2900 Edouard-Montpetit Boulevard
Montreal, Quebec H3T 1J4, CA y
PEPSICO, INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SHAHVERDI-SHAHRAKI, KHALIL;
AJII, ABDELLAH;
CARREAU, PIERRE;
GHOSH, TAMAL y
MAHAJAN, KAMAL**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 684 348 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

Nanomateriales compuestos de PET y recipientes preparados a partir de los mismos

Antecedentes

5 El poli(tereftalato de etileno) (PET) ha encontrado muchas aplicaciones de envasado, específicamente en la producción de botellas de refrescos durante un largo periodo debido, en parte, al menos a su elevada transparencia y buenas propiedades mecánicas y de barrera. En los últimos años el consumo de refrescos, junto con otras bebidas ha aumentado extensivamente, lo que ha dado lugar a la producción de grandes cantidades de materiales de envasados como PET. Aparte de las cuestiones económicas con la producción y el deshecho, estos materiales son principalmente no biodegradables y están sometidos a algunas consideraciones medioambientales. Por lo tanto, es
10 altamente deseable encontrar nuevos métodos para rebajar los impactos económicos y medioambientales de estos materiales. La mejora de las propiedades mecánicas del PET, sin que un impacto sobre la transparencia y las propiedades de barrera, hace posible reducir el peso de los envases rígidos como las botellas.

15 El PET es uno de los materiales de poliésteres aromáticos industrializados, que ha sido ampliamente aplicado en los campos de las fibras, películas y, específicamente, la producción de botellas de bebidas debido a su elevada transparencia y buenas propiedades de barrera. Como el PET es un compuesto estable y no biodegradable en el medioambiente, ha constituido siempre un gran problema para reducir los impactos económicos y medioambientales de los productos basados en PET. Dicho de otro modo, es favorable usar menos material sin perder las propiedades (envasado ligero). Para hacer esto, el material debe tener unas propiedades mecánicas superiores con el fin de retener la forma y la estabilidad así como las propiedades requeridas por los usuarios finales. Aunque hay una gran
20 demanda para el desarrollo de sistemas de envasado de peso reducido, las propiedades de barrera y mecánicas relativamente bajas son los principales inconvenientes de estos envases.

25 Los nanomateriales compuestos son una nueva clase de materiales de ingeniería que han encontrado muchas aplicaciones en diversos campos industriales como el automovilista, construcción y envasado debido a sus excelentes propiedades, bajo coste y peso. Basándose en el hecho de que los materiales polímeros, como el PET, adolecen de una falta de estabilidad térmica y un bajo módulo en comparación con otros materiales de ingeniería como los metales, han sido incorporados diferentes tipos de materiales de carga a las matrices polímeras para superar estos inconvenientes. Estos materiales de carga tradiciones están habitualmente en la gama de micrómetros de tamaño.

30 Con el desarrollo de nanopartículas y debido a sus ventajas, muchos investigadores han considerado usarlos como materiales de carga nanométricos para reforzar los materiales compuestos polímeros. Las nanopartículas pueden proporcionar un área de contacto amplia entre diferentes fases en el material compuesto que pueden dar lugar a un efecto de refuerzo significativo sobre los polímeros. El desarrollo de materiales de compuestos mediante la adición de materiales de carga a una matriz polímera puede mejorar muchas propiedades del material. Los materiales de carga que tienen una estructura estratificada, como las arcillas de tipo esmectita y, en particular, la hectorita, montmorillonita y la mica sintética han sido estudiadas como las que más ofrecen mejoras en propiedades
35 mecánicas y de barrera sin sacrificar la transparencia. Numerosos estudios se han enfocado sobre los rendimientos de barrera y mecánicos de materiales compuestos de nanoarcilla-PET; sin embargo, muy poca es la mejora que se ha descrito.

40 Los modificadores usados para mejorar la dispersión de arcillas de tipo esmectita no son térmicamente estables a la temperatura de tratamiento de PET. La descomposición de estos modificadores puede conducir a la degradación de la matriz polímera y afectar inversamente a las propiedades mecánicas y ópticas del material compuesto. De forma opuesta a las arcillas de tipo esmectita, el caolín es un aluminosilicato en capas en el que cada capa en la estructura comprende dos subcapas: una lámina octaédrica de alúmina y una lámina tetraédrica de sílice que comparten un plano común de átomos de oxígeno. El caolín es extensivamente usado en muchas aplicaciones industriales como
45 las industrias del papel, cerámicas, pinturas, cauchos y plásticos. La estructura asimétrica de las capas de caolín crea dipolos superpuestos amplios y enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno en un lado de cada capa y los grupos hidroxilo del otro lado de la capa adyacente conducen a una energía de cohesión amplia entre las capas.

50 Como consecuencia de esta energía de cohesión, solamente algunas moléculas orgánicas limitadas se pueden intercalar en el espacio entre las capas de caolín. Es bien conocido por los expertos en la técnica de los métodos y procedimientos el modo de intercalar en el espacio de las capas de caolín. Por ejemplo, se pueden insertar

derivados de imidazolio en las capas de caolín a través de una estrategia de reacciones en estado fundido. Adicionalmente, otras investigaciones recientes incluyen (1) la incorporación de caolín modificado orgánico en polivinilpirrolidona a través de la intercalación directa la polivinilpirrolidona en los espacios entre capas de caolín a temperatura ambiente, usando una solución; (2) la intercalación de poli(estireno/anhídrido maleico) en caolín a través de una polimerización *in situ* usando caolín-DMSO como material de partida; (3) la creación de un nanomaterial compuesto de PVC (poli(cloruro de vinilo))-caolín a través de un método en solución que expande los espacios entre láminas mediante DMSO antes de la intercalación de las cadenas de PVC; (4) la intercalación de poliestireno en caolín usando un intermedio de caolín-DMSO y (5) la preparación de materiales compuestos de caolín-nilón 6 mediante la polimerización de ácido 6-aminohexanoico (AHA) en el espacio entre capas de caolín y un nilón 6 comercial en un extrusor de dos usillos. Los resultados indicaron que las propiedades mecánicas de los diversos nanomateriales compuestos polímeros se mejoraron con respecto a los polímeros por sí mismos.

La técnica anterior conocida incluye lo siguiente:

Documento US 2012/0157607 A1 que se refiere a una composición de resina de poliéster ignífuga y su método de preparación;

Documento US 2007/0254150 A1 que se refiere a una composición de resina de poliéster para un artículo reflejante de la luz,

La base de datos WPI, semana 198117, Thomson Scientific, Londres, GB; AN 1981-29658D, XP002725122, y el documento JP S 56 21833 A (Mitsubishi Rayon Co Ltd) de 28 de febrero de 1981 (1981-02-28) en los que los resúmenes describen una resina de poli(tereftalato de etileno) que contiene al menos un tipo de caolín, carbón blanco, talco, benzoato de Na, estearatos de Na y Ba, Sb₂O₃, TiO₂ y SiO₂, con un sector de tambor cuya cristalinidad es de 1,0-10% y que es moldeado por soplado en forma de un recipiente.

Sumario

Lo que sigue presenta un sumario simplificado de la descripción con el fin de proporcionar una comprensión básica de algunos aspectos. No está previsto identificar elementos claves o críticos de la descripción ni delimitar el alcance de la descripción. El sumario siguiente representa meramente algunos conceptos de la descripción en una forma simplificada como una presentación previa a la descripción más detallada proporcionada a continuación.

Para superar los problemas anteriormente descritos en los nanomateriales compuestos polímeros anteriores descritos en lo que antecede, y para superar otras limitaciones que serán evidentes tras la lectura y comprensión de la presente memoria descriptiva, los aspectos descritos en la presente memoria descriptiva se dirigen a nanomateriales compuestos de PET que dan lugar a propiedades físicas mejoradas en el material compuesto de PET como consecuencia de la intercalación de materiales de arcilla de tipo no esmectita sin tener un impacto simultáneamente sobre la transparencia o propiedades de barrera. EL desarrollo de materiales compuestos mediante la adición de materiales de carga a una matriz polimérica de PET mejorará muchas propiedades del material. Los materiales de carga que tienen una estructura en capas como el caolín son deseables porque ofrecen mejoras avanzadas en las propiedades mecánicas y de barrera sin sacrificar la transparencia. Considerando la estructura específica del caolín, que conduce a enlaces de hidrógeno fuertes entre las capas, la modificación de las partículas parece que es inevitable con el fin de mejorar su dispersión y hacerlas más compatibles con la matriz de PET. Para alcanzar este objetivo, se contemplan tratamientos tanto mecánicos (trituration de las partículas) como químicos. En algunos aspectos, las partículas de caolín son modificadas con moléculas inorgánicas como acetato de potasio (KAc) para aumentar las distancias interlaminares y mejorar la dispersión de las partículas de caolín. En otros aspectos, se usan partículas de caolín calcinadas. Las partículas de caolín calcinadas pueden ser químicamente tratadas, por ejemplo, mediante un método con soluciones de alcohol acuosas.

Cualquier pérdida de peso molecular de material compuesto de PET puede ser compensada mediante la incorporación adicional de compatibilizadores superficiales como agentes acoplantes de silano y otros aditivos del procedimiento como prolongadores de las cadenas moleculares. Además de usar un modificador inorgánico como KAc para el tratamiento químico, el nanomaterial compuesto de PET es menos propenso a la degradación térmica a las temperaturas convencionalmente usadas para el tratamiento de PET.

Breve descripción de los dibujos

Se puede adquirir una comprensión más completa de la presente invención y ciertas ventajas de la misma haciendo

referencia a la siguiente descripción detallada en consideración con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

La FIG. 1 muestra una micrografía SEM de un nanomaterial compuesto de caolín-KAc-PET.

La FIG. 2 proporciona micrografías SEM de (a) PET puro, (b) PET-CKao, (c) PET-CKao-SiE y (d) PET-CKao-ch.

La FIG. 3 muestra la viscosidad compleja de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao.

- 5 La FIG. 4 ilustra el efecto de un prolongador de cadenas y un agente acoplante de silano sobre la viscosidad en estado fundido de materiales compuestos de PET-CKao.

Las FIGS. 5a-5b muestra datos de TGA para materiales compuestos de PET y PET-CKao con 2% p de contenido de material de carga bajo atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min: (a) pérdida de peso, (b) pérdida de peso de derivados.

- 10 Las FIGS. 6a y 6b muestran el efecto del agente de acoplamiento de silano y el prolongador de cadenas sobre el módulo y el alargamiento a la rotura, respectivamente, de materiales compuestos de PET y PET-CKao con 2% p de contenido de material de carga.

- 15 La FIG. 7 muestra el módulo de tracción de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao: (a) efecto de contenido de material de carga, (b) efecto de la temperatura de estiramiento y (c) efecto de la relación de estiramiento.

La FIG. 8 presenta la cristalinidad relativa de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao: (a) efecto de contenido de material de carga, (b) efecto de la temperatura de estiramiento y (c) efecto de la relación de estiramiento.

- 20 Las FIGS. 9a y 9b muestran modelos de XRD de PET puro y PET-CKao al 4%, respectivamente. La relación de estiramiento era de 4 para ambas muestras.

La FIG. 10 ilustra la permeabilidad al oxígeno de PET puro y materiales compuesto de PET-CKao: (a) efecto del contenido de material de carga, (b) efecto de la temperatura de estiramiento y (c) efecto de la relación de estiramiento.

- 25 La FIG. 11 ilustra la turbiedad de PET puro y materiales compuesto de PET-CKao: (a) efecto del contenido de material de carga, (b) efecto de la temperatura de estiramiento y (c) efecto de la relación de estiramiento.

La FIG. 12 muestra micrografías SEM de (a) PET puro estirado a 90 °C, (b) PET-CKao (4% p) estirado a 90 °C y (c) PET-CKao (4% p) estirado a 120 °C. La relación de estiramiento fue de 3 para todas las muestras.

La FIG. 13 es un diagrama esquemático de un triturador para el tratamiento de partículas de CKao.

- 30 La FIG. 14 proporciona micrografías SEM de CKao triturado durante periodos de tiempo diferentes: (a) 0 min, (b) 60 min y (c) 180 min.

La FIG. 15 muestra la distribución del tamaño de partículas como una función del tiempo de trituración.

La FIG. 16 muestra micrografías SEM de: (a) CKao como fue recibido, (b) PET-CKao 2%, (c) PET-gUlt 2%-PKHA.

La FIG. 17 muestra micrografías TEM de nanomaterial compuesto de PET-gUlt 2%-PKHA.

- 35 La FIGS. 18a y 18b muestra la viscosidad compleja y el módulo de elasticidad, respectivamente, de PET puro y nanomateriales compuestos de PET medidos a 270 °C como una función de la frecuencia.

Las FIGS. 19a y 19b muestran el módulo de tracción y el alargamiento a la rotura respectivamente, de PET puro y nanomateriales compuestos de PET-gUlt.

Las FIGS. 20a y 20b muestran la dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento y $\tan \delta$, respectivamente, medidos mediante DMA a 1 Hz.

La FIG. 21 muestra la permeabilidad al oxígeno de PET puro y sus nanomateriales compuestos.

La FIG. 22 ilustra las propiedades ópticas de PET y sus nanomateriales compuestos.

- 5 La FIG. 23 proporciona termogramas de DSC de PET y sus nanomateriales compuestos: (a) calentamiento, (b) enfriamiento y (c) calentamiento después de recocido a 200 °C.

Descripción detallada

Diversos ejemplos y realizaciones del objeto inventivo descrito en la presente memoria descriptiva son posibles y serán evidentes para el experto en la técnica, a provechando el contenido de esta descripción. En esta descripción la referencia a "algunas realizaciones", "ciertas realizaciones", "ciertos ejemplos de realizaciones" y expresiones similares significan cada una que esas realizaciones son meramente ejemplos no limitativos de la materia objeto de la invención y que hay realizaciones alternativas que no están excluidas. Salvo que se indique otra cosa y salvo que esté claro de algún otro modo a partir del contexto en el que se describen, los elementos y características alternativos u opcionales en cualquiera de las realizaciones o ejemplos descritos son intercambiables unos con otros. Es decir, un elemento descrito en una realización o ejemplo se debe entender que es intercambiable o sustituible para uno o más elementos correspondientes pero diferentes en otro ejemplo o realización descrito y, análogamente, una característica opcional de una realización o ejemplo puede ser usada también en otras realizaciones y ejemplos. De forma más general, los elementos y características de cualquier ejemplo o realización expuesto se debe entender que están expuestos generalmente para ser usados en otros aspectos y otros ejemplo y realizaciones. Una referencia a un componente o ingrediente que sea operativo o esté configurado para realizar una o más funciones, tareas y/o operaciones específicas o similares, está previsto que signifique que puede desempeñar esta(s) función(es), tarea(s) y/o operación(es) en al menos ciertas realizaciones y puede ser capaz de realizar también una o más de otras funciones, tareas y/o operaciones.

Los recipientes nanomateriales compuestos de PET de para bebidas u otras sustancias se pueden preparar según aspectos de la presente invención según las siguientes etapas del procedimiento: (1) tratamiento físico de caolín; (2) tratamiento químico de caolín; (3) mezcla del caolín tratado con PET y (4) formación de recipientes de nanomateriales compuestos de PET.

Tratamiento físico de caolín

Actualmente se entiende que el tratamiento mecánico del caolín puede mejorar el procedimiento de desestratificación. Particularmente, la trituración como un tratamiento mecánico puede conducir a cambios significativos en la estructura del caolín, incluida una de esas desestratificación aumentada y/o la sustitución de grupos OH por moléculas de agua. La trituración física del caolín afecta considerablemente a su estructura cristalina independientemente de los tratamientos químicos. La trituración puede destruir simultáneamente la estructura cristalina del caolín y alterar la distribución del tamaño de partículas, aumentando así el número de grupos hidroxilo en la superficie de las partículas de caolín. Este número aumentado de grupos hidroxilo hace que las partículas de caolín sean más hidrófilas y aumenta la adsorción de agua en la superficie. A pesar del hecho de que la trituración disminuye la cantidad total de grupos hidroxilo en el conjunto del material, la fractura y desestratificación de las partículas a partir de la trituración física aumenta el número de grupos superficiales hidroxilo, facilitando así la adsorción de agua cuando el caolín físicamente modificado es expuesto a condiciones atmosféricas. La facilitación de la adsorción de agua afecta generalmente de forma adversa al tratamiento continuado del caolín.

Son bien conocidos por los expertos en la técnica métodos para la trituración física o el tratamiento químico del caolín. Generalmente, se puede usar cualquier método conocido de trituración física de arcillas. Están disponibles en el comercio numerosas piezas e instalaciones para la trituración física de arcillas como el triturador Shatterbox Laboratory Mill, Model 8510, de la empresa SPEX SamplePrep, LLC. Las condiciones estándar de funcionamiento de esta pieza de instalación particular son de temperatura y presión estándar. La trituración física del caolín se puede realizar bajo un funcionamiento estándar de la instalación durante un periodo de tiempo suficiente para alcanzar un área superficial de aproximadamente 20-100 m²/g y un tamaño medio de partículas de menos de aproximadamente 100 µm. En algunos casos, la trituración física del caolín se realiza bajo condiciones estándar de funcionamiento de la instalación para un periodo de tiempo suficiente para alcanzar un área superficial de aproximadamente 30-80 m²/g o aproximadamente 40-70 m²/g y un tamaño medio de partículas de menos de

aproximadamente 80 μm y, en algunos casos, menos de aproximadamente 70 μm , menos de aproximadamente 50 μm o menos de aproximadamente 30 μm .

Tratamiento químico del caolín

Con el fin de mejorar el rendimiento mecánico deseado del material compuesto de PET resultante, se ha desarrollado un procedimiento de tratamiento químico usando sistemas inorgánicos como acetato de potasio (KAc) para mejorar la dispersión de partículas de caolín y la estabilidad térmica del nanomaterial compuesto hasta temperaturas superiores a la temperatura de tratamiento de PET. En otros aspectos, el caolín puede ser tratado químicamente usando un método de soluciones de alcoholes acuosas. El tratamiento químico del caolín puede expandir la distancia entre las láminas de alúmina del caolín con el fin de facilitar una intercalación posterior de PET en el caolín químicamente tratado. Un material particularmente adecuado para tratar químicamente caolín según uno o más aspectos de la presente invención es el acetato de potasio (KAc). El tratamiento químico con KAc se cree actualmente que proporciona esta expansión de las láminas de alúmina debido a la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre los iones acetato del acetato de potasio y los grupos hidroxilo de la superficie interna del caolín. Adicionalmente, se cree actualmente que la presencia de moléculas de agua facilita la formación de complejos de agua-KAc que afecta adicionalmente a las interacciones electrostáticas entre iones acetato e hidroxilo y la orientación física de KAc entre las capas de alúmina del caolín (por ejemplo, potencialmente inclinada o perpendicular) provocando así cantidades aumentadas de expansión del caolín a partir del uso de este tratamiento químico.

En uno o más aspectos de esta invención, el caolín físicamente modificado es tratado con KAc para crear un precursor de caolín-acetato de potasio mediante la intercalación de caolín con KAc. El KAc es capaz de penetrar entre las capas y expandir la estructura del caolín. Generalmente, esta etapa incluye el tratamiento de caolín con una solución de KAc para crear un precursor de caolín-KAc. En una realización, el caolín físicamente modificado se mezcla generalmente con una solución en agua de KAc a temperatura ambiente usando una instalación de mezcla estándar bien conocida por los expertos en la técnica, durante un periodo de tiempo suficiente para intercalar KAc en el caolín físicamente modificado. El periodo de tiempo suficiente para intercalar KAc en el caolín físicamente modificado varía en el intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 48 h a temperaturas y presiones estándar ambientales. A menudo la relación en peso de caolín físicamente modificado respecto a KAc respecto a agua mezclados en esta etapa es de aproximadamente 1:0,3:2 a aproximadamente 1:2:3. Después de la mezcla, el caolín tratado puede ser físicamente separado de la solución y secado para separar cualquier KAc y agua restantes. La separación del caolín tratado de la solución restante se puede realizar usando una separación comercial estándar y una instalación de secado en condiciones fácilmente evidentes para los expertos en la técnica. En otras realizaciones, el caolín se somete primero a un tratamiento químico con KAc seguido de una etapa de modificación física, como se describió previamente.

Mezcla de caolín tratado con PET

Después de la intercalación del caolín con KAc u otro tratamiento químico como se describió anteriormente, la resina de PET se intercala más fácilmente por todo el caolín de lo que es posible sin cualquiera o ambos de los tratamientos físicos y químicos anteriores. En un aspecto, la resina de PET puede ser directamente intercalada a través de una interacción con el precursor de caolín-KAc. En otros aspectos, la dispersión del caolín a través del sustrato de PET se mejora sustancialmente a través de la creación de una tanda maestra concentrada intermedia en la que parte o la totalidad del KAc es sustituido con otro(s) modificador(es) inorgánico(s) y orgánico(s).

La intercalación de las cadenas de PET con el caolín tratado se puede realizar desplazando el KAc intercalado con PET a través de la combinación de PET y caolín-KAc. Generalmente, la combinación de estos componentes se puede realizar usando una instalación disponible en el comercio que funcione con parámetros fácilmente discernibles conocidos por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, se usa un polvo fino de PET como la fuente de PET. Un polvo fino de PET puede ser obtenido generalmente tomando partículas de PET disponibles en el comercio y triturándolas en un entorno de nitrógeno líquido usando una instalación disponible en el comercio a parámetros de funcionamiento fácilmente discernibles por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el polvo fino de PET puede ser obtenido sumergiendo los gránulos de PET en nitrógeno líquido durante 3-6 minutos y triturándolos inmediatamente durante 2-3 minutos usando un mezclador One-Gallon 3.75 HP Blender de la entidad Waring Comercial®. El polvo fino de PET resultante y el caolín-KAc se secan seguidamente durante un periodo de tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para separar la humedad en exceso antes de la mezcla. En algunos aspectos, la mezcla resultante tendrá una dispersión uniforme del polvo fino de PET. Generalmente, la relación en peso de polvo fino de PET mezclado con el caolín-KAc es de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 9. La mezcla resultante se combinó en estado fundido por extrusión usando una instalación disponible en el comercio a

temperaturas y velocidades dentro de los parámetros normales de funcionamiento de la instalación y fácilmente discernibles por un experto en la técnica, para producir una tanda maestra de estructura de nanomaterial compuesto de PET de caolín que pueda ser mezclado con PET puro, además de con otros componentes opcionales, para obtener una estructura de nanomaterial compuesto de PET de caolín con contenidos de material de carga deseados según una realización. En otras realizaciones, las proporciones de los componentes de la combinación en estado fundido anteriormente descrita se puede modificar para conseguir una estructura de nanomaterial compuesto de PET de caolín con contenidos de material de carga deseados. Con el fin de conseguir una o más ventajas identificadas en la presente memoria descriptiva, el caolín-KAc y el PET puro se pueden mezclar en cantidades proporcionales apropiadas con el fin de conseguir una estructura de nanomaterial compuesto de PET de caolín que tenga un módulo de elasticidad aumentado en comparación con el PET, al mismo tiempo que mantenga la calidad óptica equivalente aproximada. Habitualmente, el aumento del módulo de elasticidad está por encima de 40% en comparación con el PET sin ningún efecto adverso significativo sobre la calidad óptica. En algunos casos, el aumento del módulo de elasticidad está por encima de 50% en comparación con el PET sin ningún efecto adverso significativo sobre la calidad óptica. Generalmente, la mejora anterior del módulo de elasticidad y el peso disminuido se pueden conseguir con un porcentaje en peso de contenido de material de carga de aproximadamente 1 a aproximadamente 10. Habitualmente, este porcentaje en peso de contenido de material de carga es de aproximadamente 2 a aproximadamente 8. Más a menudo, este porcentaje en peso de contenido de material de carga es de aproximadamente 2 a aproximadamente 5.

Además del material de carga del nanomaterial compuesto, pueden ser añadidos opcionalmente otros componentes al PET para (1) mejorar adicionalmente las propiedades físicas deseadas del nanomaterial compuesto de PET, (2) compensar cualquier degradación en las propiedades físicas deseadas del nanomaterial compuesto de PET o (3) añadir otras propiedades físicas deseadas al nanomaterial compuesto de PET. Estos componentes opcionales como agentes de acoplamiento, compatibilizadores superficiales y prolongadores de cadenas moleculares, así como las cantidades y métodos de inclusión con PET, son bien conocidos por los expertos en la técnica y muchos de estos componentes opcionales se usan actualmente en aplicaciones comerciales en curso. Por ejemplo, se cree actualmente que la adición de partículas de caolín a la matriz de PET puede reducir el peso molecular y la viscosidad de la combinación de nanomaterial compuesto de PET resultante. Como es bien conocido por los expertos en la técnica, el PET es muy sensible a las condiciones de tratamiento y, debido a la degradación termo-dinámica de las cadenas polímeras y la pérdida de viscosidad simultánea durante el tratamiento en estado fundido, las propiedades mecánicas del material compuesto pueden ser adversamente afectadas por el peso molecular y la viscosidad disminuidos del nanomaterial compuesto de PET. La inclusión de pequeñas cantidades, generalmente 0,1-1% p de prolongadores de cadena bien conocidos como prolongadores de cadena Joncryl® de la empresa BASF Corporation al componente de PET antes del tratamiento puede minimizar estos efectos adversos. Adicionalmente, se cree que la temperatura de aparición de la degradación y la temperatura de pérdida de masa máxima se disminuyen con el uso de partículas de caolín tratadas en PET. El ajuste de la combinación de nanomaterial compuesto de PET mediante la adición de componentes opcionales conocidos puede compensar o reducir estos efectos.

Como las propiedades ópticas como la transparencia son uno de los factores más importantes que tienen influencia sobre la calidad del sistema de envasado, se debe tener cuidado en la incorporación de materiales de carga en la estructura de PET. La incorporación de materiales de carga en un polímero puede deteriorar habitualmente las propiedades ópticas como la turbidez y claridad. La diferencia de los índices de refracción de la matriz y la fase dispersada o la dispersión Rayleigh de las partículas más pequeñas que la longitud de onda de la luz pueden provocar turbidez en polímeros transparentes. Por lo tanto, el número y el tamaño de las partículas dispersadas, incluido el caolín tratado y los compatibilizadores superficiales y prolongadores de cadenas moleculares opcionales puede afectar adversamente la transparencia del PET. Es bien conocido por los expertos en la técnica que la turbidez aumenta con el contenido de material de carga y que el uso de un prolongador de cadena opcional conduce a valores más elevados de la turbidez. Es igualmente conocido por los expertos en la técnica que el efecto que los prolongadores de cadena tienen sobre la transparencia es más pronunciado cuando el material compuesto en cuestión incluye también partículas tratadas con silanos. Dependiendo de la turbidez deseada del PET, es fácilmente discernible para un experto en la técnica el modo de modificar las proporcionalidades de materiales de carga de caolín tratados y otros componentes opcionales que pueden ser añadidos al PET con el fin de no sobrepasar la turbidez deseada al mismo tiempo que se mantienen las demás propiedades deseadas obtenidas.

Formación de recipientes de nanomaterial compuesto de PET

De acuerdo con algunos aspectos, se pueden producir recipientes de nanomaterial compuesto de PET usando procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica en las condiciones en que se pueden producir generalmente los recipientes de PET tradicionales. Por ejemplo, los recipientes de PET tradicionales pueden ser

producidos mediante técnicas de extrusión en matriz y moldeo por soplado. Se pueden aplicar también variaciones de los parámetros de extrusión, condiciones de funcionamiento e instalaciones opcionales en las técnicas de producción de recipientes de PET tradicionales para la producción de los recipientes de nanomaterial compuesto de PET según un aspecto. Por ejemplo, las variaciones en la velocidad de estirado de la película de PET pueden alterar el grosor del recipiente de PET tradicional producido a través de procedimientos de extrusión bien conocidos. Análogamente, las variaciones de la velocidad de estirado de la película de nanomaterial compuesto de PET según un aspecto pueden producir un recipiente con grosores diferentes.

Alternativamente, ciertos aspectos de la presente invención usan otras técnicas de tratamiento de PET conocidas para producir recipientes de PET. Por ejemplo, un experto en la técnica puede usar también procedimientos de polimerización *in situ* para sintetizar materiales compuestos de PET/caolín bajo parámetros de funcionamiento fácilmente discernibles. La polimerización *in situ* consiste en un procedimiento de síntesis en dos fases, reacción de esterificación y reacción de policondensación. Se pueden añadir cantidades apropiadas de partículas de caolín modificado durante cualquiera de las dos fases anteriormente mencionadas sin variar significativamente los parámetros de funcionamiento asociados al tratamiento de PET tradicional. En algunos aspectos, los recipientes son transparentes. En algunos aspectos, los recipientes son recipientes de refrescos carbonatados (CSD).

Los ejemplos siguientes de una realización específica de uno o más aspectos descritos en la presente memoria descriptiva no está previsto que limiten las características generales o el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1. Estructura de nanomaterial compuesto de PET de caolín

Los materiales de partida usados en el procedimiento para preparar una estructura de PET según una realización incluyen una resina de PET de calidad para botellas y arcilla de caolín comercial. Particularmente, en este ejemplo, se usó una resina de poli(tereftalato de etileno) (PET) de calidad para botellas Laser+® 7000 con una viscosidad intrínseca de 0,84 dl/g, un punto de fusión de 242 °C y 35% de cristalinidad. Este PET de calidad para botellas está disponible en el comercio en la empresa DAK Americas LLC. El caolín comercial, aluminosilicato hidratado usado en la presente invención, tiene una densidad de 2,58 g/cm³ a 25 °C con un tamaño de partículas de (D90 <2 µm). Este caolín comercial está disponible en la empresa BASF Corporation. Otros materiales usados en el presente ejemplo incluyen (1) acetato de potasio (KAc), (2) 3-aminopropil-trietoxisilano y (3) prolongador de cadenas de PET (30% p). Todos estos productos químicos están disponibles en el comercio. El KAc está disponible en la empresa Sigma-Aldrich y el 3-aminopropil-trietoxisilano está disponible en la empresa Acros Organics. Se usó un prolongador de cadenas de PET (30% p) disponible en la empresa Polyvel Inc. para elevar la viscosidad intrínseca y aumentar la resistencia en estado fundido de la resina de PET durante la combinación en estado fundido.

El caolín intercalado resultante se trituró seguidamente en un molino de laboratorio Shatterbox (modelo 8510, disponible en el comercio en la empresa SPEX SamplePrep, LLC) durante 3-4 minutos para obtener partículas de 10-20 micrómetros.

El polvo fino de PET usado en una realización se preparó tomando gránulos de PET disponibles en el comercio y triturándolos en un entorno de nitrógeno líquido para obtener el polvo fino de PET. Los gránulos de PET se sumergieron en nitrógeno líquido durante 3-6 minutos e inmediatamente se trituraron durante 2-3 minutos usando un dispositivo One-Gallon 3.75 HP Blender de la entidad Waring Comercial®.

El polvo fino de PET y el caolín-KAc se secaron en una estufa a vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 24 horas para separar la humedad. El polvo fino de PET se mezcló seguidamente con el caolín-KAc (la relación en peso de polvo fino de PET respecto a caolín-KAc fue de 0,5) hasta que se dispersó uniformemente. La mezcla resultante se combinó en estado fundido mediante extrusión usando un extrusor de dos husillos (disponible en la empresa LEISTRITZ Extruder Corp., con una relación L/D de 40) a una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 275 °C y una velocidad de rotación de los husillos de aproximadamente 150 rpm para obtener un material compuesto de muestra principal al 20% p. El material compuesto de muestra principal se diluyó seguidamente con PET puro (la relación en peso de PET puro respecto a la muestra principal era de 19) para producir una estructura de nanomaterial compuesto de PET de caolín con los contenidos de materiales de carga deseados. La FIG. 1 muestra una micrografía SEM del nanomaterial compuesto de PET y caolín-KAc.

Ejemplo 2. Estructura de nanomaterial compuesto de PET de caolín calcinado

Se usó como matriz polímera una resina de PET de calidad comercial (Laser+® 7000) con una viscosidad intrínseca de 0,84 dl/g proporcionada por la empresa DAK Americas LLC. Se usó un caolín de calidad calcinada comercial

(Ultrex® 96) de la empresa BASF Corporation. Es una aluminosilicato deshidroxilado con una densidad de 2,63 g/cm³ (a 25 °C) y un tamaño medio de partículas de 1,2 µm. Con el fin de elevar la viscosidad en estado fundido y el peso molecular de la resina de PET, se añadió una muestra principal a probada por la entidad FDA de PET con un prolongador de cadena de la empresa Polyvel Inc. durante la mezcla en estado fundido. Se usó un agente de acoplamiento de silano, 3-(glicidoxi-propil)-trimetoxisilano suministrado por la empresa Gelest para la silanización de la superficie de las partículas.

Se usó un dispositivo Hitachi S4700 SEM con una pistola de emisión en campo frío bajo un voltaje de aceleración de 2 kV para examinar las características morfológicas de los materiales compuestos. Las muestras fueron microtomadas usando un microtomo Ultracut FC (Leica, Alemania) con una cuchilla de diamante y posteriormente se aplicó un revestimiento de oro para hacerlas conductoras.

La estructura y el tamaño de cristales de los materiales compuestos se investigaron mediante difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXD). Los modelos de WAXD se registraron sobre ángulos de dispersión, 2θ , intervalo de 10 a 40° en un difractómetro Philips X'pert (radiación de CuK α , $\lambda=1,54056$ Å) que funcionaba a un voltaje de 50 kV y una corriente de L40 mA.

Se llevaron a cabo mediciones reológicas bajo atmósfera de nitrógeno en un reómetro de tensión controlada (Bohlin Gemini HR nano, Malvern) con una geometría de placas paralelas usando placas de 25 mm de diámetro y un tamaño de huecos de 1 mm. El reómetro estaba equipado con una estufa de convección para controlar la temperatura a 270 °C para todas las muestras.

Las características de fusión y cristalización de las muestras se determinaron mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) usando un dispositivo DSCQ1000 TA Instrument a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/minuto bajo una atmósfera de helio. Se llevó a cabo un análisis gravimétrico térmico (TGA) en un dispositivo DGA500 TA Instrument. Se calentaron aproximadamente 10 mg de las muestras a 10 °C/minuto desde 30 hasta 700 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

Las propiedades mecánicas se midieron en un modo de tracción a temperatura ambiente usando una máquina de ensayo universal Instron (Modelo 3365) con una celda de carga de 500 N a una velocidad de estiramiento de 25 mm/minuto.

Con el fin de determinar las propiedades de barrera de los materiales compuestos, se midieron las velocidades de transmisión de oxígeno (OTRs) a 23 °C bajo una presión barométrica de 700 mmHg usando un módulo MD de permeabilidad de oxígeno Ox-Tran (Modelo 2/21) de la empresa Mocon. Los coeficientes de permeabilidad se calcularon normalizando (multiplicando) los valores de OTR medidos por los grosores de las películas. Los índices de turbidez se determinaron según la norma ASTM D1003 usando espectrofotómetros LAMBDA 1050 de la empresa PerkinElmer.

Las partículas de caolín calcinado ("CKao") se modificaron a través del método de soluciones acuosas de alcohol. Una solución de etanol-agua desionizada (90/10% p) se ajustó a pH 4,5-5,5 con ácido acético. Se añadió gota a gota la cantidad requerida de agente de acoplamiento de silano para producir una concentración final de 4% y la mezcla se agitó durante 10 minutos para la hidrólisis y formación del silanol. Seguidamente la temperatura se aumentó hasta 80 °C, se añadieron partículas de caolín calcinado a la solución y la reacción de injertado se completó bajo agitación durante 2 h. El producto se filtró y se lavó intensivamente con etanol con el fin de separar el silano en exceso y finalmente se secó a 50 °C en una estufa a vacío.

Se preparó material compuesto de PET-caolín calcinado como sigue. Un polvo de PET (se trituraron gránulos de PET en nitrógeno líquido para obtener un polvo fino de PET) se mezcló manualmente con el caolín calcinado durante unos pocos minutos y seguidamente la mezcla se combinó en estado fundido a través de un extrusor de 2 husillos (LEISTRITZ Extruder Corp., L/D=40) para obtener una muestra principal al 20% p. El perfil de temperaturas se ajustó en el intervalo de 250-275 °C y la velocidad de rotación de los husillos era de 150 rpm. La muestra principal se diluyó finalmente con PET y se prepararon las películas finales con un contenido de material de carga de 2-8% p a través de un procedimiento de extrusión de películas extendidas. Salvo que se indique otra cosa, para todos los materiales compuestos, el contenido de material de carga era de 2% p y el material compuesto de PET-caolín calcinado contenía 0,5% p de prolongador de cadenas. Antes del tratamiento, todos los materiales se secaron en una estufa a vacío a 110 °C durante 24 h para eliminar la humedad y evitar reacciones de hidrólisis durante la combinación en estado fundido.

Seguidamente se llevó a cabo un estiramiento uniaxial de los materiales compuestos. Se estiraron uniaxialmente láminas rectangulares de PET que tenían 10 cm de ancho, 40 mm de largo y 100 μm de grueso, cortadas a partir de las películas extruidas en un dispositivo de ensayo mecánico Instron (ElectroPlus® E3000) equipado con una cámara medioambiental. La temperatura de estiramiento se ajustó en el intervalo de 90 a 120 $^{\circ}\text{C}$ y las muestras se estiraron a relaciones de estiramiento de 2 a 4 y se enfriaron rápidamente de nuevo hasta temperatura ambiente con flujo de aire.

La FIG. 2 muestra imágenes SEM de caolín calcinado tal como fue recibido ("CKao"), el material compuesto de PET-caolín calcinado ("PET-CKao"), el material compuesto de PET-caolín calcinado tratado con agente de acoplamiento de silano ("PET-CKao-SiE") y el material compuesto de PET-caolín calcinado que contenía una pequeña cantidad de prolongador de cadenas ("PET-CKao-ch"). El caolín tal como fue recibido tiene una estructura en capas (FIG. 2a). Durante el procedimiento de calcinación a temperaturas elevadas se produce la deshidroxilación, las capas se descomponen y se forma una estructura fuertemente apilada. Sin embargo, este procedimiento no altera la estructura en capas del material. Después de combinar con PET, se descomponen grandes agregados de CKao para formar partículas más pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$) uniformemente dispersadas en la matriz (FIG. 2b). Sin embargo, se podían observar todavía muy pocas partículas en el intervalo de 2-3 μm en la imagen. Parece que el tratamiento con silano y la adición de un prolongador de cadenas tiene también un efecto pequeño sobre la morfología de los materiales compuestos. El tamaño de las partículas dispersadas es ligeramente más pequeño en el caso de muestras tratadas con agente de acoplamiento de silano (FIG. 2c) o las que contienen una pequeña cantidad de prolongador de cadenas (FIG. 2d). El prolongador de cadenas puede reaccionar con los grupos terminales de cadenas de PET y proporcionar una conexión química entre ellos, con lo que aumenta el peso molecular y posteriormente la viscosidad del PET durante el procedimiento en estado fundido. Debido a la viscosidad aumentada, las partículas en el extrusor experimentarían un campo de cizallamiento superior que favorece la rotura de las partículas y da lugar a un tamaño de partículas más pequeño.

Las propiedades reológicas de PET puro y PET-CKao con diferentes contenidos de material de carga se presentan en la FIG. 3. A partir de mediciones de barrido de frecuencias, se puede observar claramente que el PET y sus materiales compuestos muestran un comportamiento newtoniano en la mayoría de los intervalos de frecuencia examinados. A frecuencias elevadas, la viscosidad se hace ligeramente pseudoplástica. La viscosidad en estado fundido constante a frecuencias bajas se conoce como viscosidad de cizallamiento cero y es proporcional al peso molecular de un polímero para la potencia. El PET completado muestra generalmente una viscosidad compleja inferior a la del PET puro y el aumento del contenido de material de carga da lugar a viscosidades incluso más bajas. Este efecto sugiere que la presencia de partículas de caolín calcinado intensifica la degradación de las cadenas de PET, lo que rebaja el peso molecular y la viscosidad en estado fundido de las muestras.

La FIG. 4 expone el efecto de un prolongador de cadenas y un agente de acoplamiento de silano sobre la viscosidad de las muestras, en particular la dependencia de la frecuencia (ω) de la viscosidad compleja (η^*) para materiales compuestos de PET-CKao, PET-CKao-ch y PET-CKao-SiE con 4% de material de carga. La modificación de CKao con agente de acoplamiento de silano parece que no tuvo un efecto significativo sobre las propiedades reológicas del PET. Sin embargo, el material compuesto que contenía el prolongador de cadenas exhibió una viscosidad mayor y un comportamiento pseudoplástico pronunciado. El prolongador de cadenas actúa como un puente que conecta las cadenas polímeras y aumenta el peso molecular del PET. Por tanto, el comportamiento pseudoplástico podría ser debido a la formación de ramificaciones de cadena larga y al ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares del PET debido a posibles reacciones con el prolongador de cadenas. La ramificación de cadenas largas desarrolla una red de enmarañamiento que confina la movilidad de las cadenas polímeras y, consecuentemente, afecta al comportamiento reológico del PET.

La tabla 1 siguiente muestra los datos de DSC de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao (segundo calentamiento).

Tabla 1

Muestras	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Cristalización en frío		Fusión		T_c ($^{\circ}\text{C}$)	X_c ($^{\circ}\text{C}$)
		T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)		
PET puro	78,9	134,8	22,5	245,3	32,6	180,7	7,2
PET-CKao (2% p)	78,4	132,0	3,8	247,0	36,4	201,5	23,5
PET-CKao-ch (2% p)	76,1	135,9	19,8	243,6	30,1	187,2	7,4
PET-CKao-SiE (2% p)	75,8	134,2	19,8	245,2	34,2	190,7	10,4

Como se puede observar en la tabla 1, el PET puro y los materiales compuestos de PET-CKao exhiben datos de DSC no isotérmicos. La temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales compuestos permanece aproximadamente igual independientemente de la incorporación de CKao. Sin embargo, la temperatura de cristalización (T_c) se desplazó a temperaturas superiores, o que se atribuye al efecto nucleante de partículas de CKao. Además, este efecto da lugar a una mayor cristalinidad (X_c) en los materiales compuestos. Se muestra también que la adición de un prolongador de cadenas tiene un efecto de impedimento sobre la cristalización de la matriz de PET, como se pone de manifiesto mediante la disminución de la temperatura de cristalización. Aparentemente, las moléculas del prolongador de cadenas pueden actuar como un punto de ramificación y provocar una dificultad para la movilidad de las cadenas y su reordenación en la estructura cristalina. Los datos presentados en la tabla 1 muestran también que la modificación con silano tiene un efecto similar sobre el comportamiento de cristalización del PET. Parece que las moléculas de agente de acoplamiento de silano cubren las partículas, obstruyendo el desplazamiento y difusión de las cadenas de PET a la superficie del CKao (como un núcleo).

Se investigó la estabilidad térmica del PET puro y los materiales compuestos bajo una atmósfera inerte (nitrógeno) mediante un análisis termogravimétrico ("TGA") y los resultados se presentan en las FIGS. 5a-5b, presentando las FIGS. 5a-5b los datos de TGA para PET y materiales compuestos de PET-CKao con un contenido de material de carga de 2% p bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto: (a) pérdida de peso, (b) pérdida de peso derivada. Se observó una etapa de descomposición única para todas las muestras. La descomposición de PET puro comenzó a aproximadamente 390 °C y se observó una temperatura idéntica para todos los materiales compuestos. Sin embargo, para los materiales compuestos, la temperatura de la velocidad de descomposición máxima ($T_{d,max}$) está ligeramente aumentada (en 4-7 °C) en comparación con la del polímero puro. Estos resultados sugieren que la incorporación de CKao puede aumentar ligeramente la estabilidad térmica de PET.

Las FIGS. 6a y 6b muestran las propiedades de tracción de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao. Para el PET puro, el módulo de tracción era de 1.930 MPa y con la adición de 2% p de CKao el módulo se elevó a 2.050 MPa. Es conocido que las partículas del material de carga pueden disminuir la movilidad de las cadenas polímeras dando lugar a una menor flexibilidad y un módulo más elevado. La mejora del módulo fue más pronunciada para el material compuesto de PET-CKao-SiE. El tratamiento con silano proporciona una interacción más fuerte (enlaces químicos) entre las moléculas de PET y las partículas del material de carga y, por tanto, da lugar a una mejor transferencia de tensión y una mayor mejora del módulo. Se muestra también que la adición de un prolongador de cadenas tiene un efecto de refuerzo sobre las propiedades de tracción del material compuesto, debido probablemente al peso molecular aumentado y a la formación de una estructura de ramificación de cadenas largas. Por otra parte, la incorporación de partículas de CKao tiene una influencia adversa sobre la ductilidad de las muestras, por tanto, el aumento del módulo estuvo acompañado de una disminución de 130% y 200% en el alargamiento a la rotura del PET-CKao y el PET-CKao-SiE, respectivamente, en comparación con el del PET puro (FIG. 6b). Se ha informado previamente de una observación similar para otros materiales compuestos de polímero/arcilla como epoxi/organoarcilla, PLA/MMT y PET/MMT.

La FIG. 7 muestra el módulo de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao estirados y sin estirar con diferente contenido de material de carga. El resultado muestra que, en el caso de muestras sin estirar, el módulo aumenta gradualmente a medida que aumenta el contenido de material de carga desde 0 hasta 8% p. Sin embargo, este efecto fue más destacable para contenidos superiores de material de carga. Esta mejora en el módulo de Young puede ser atribuida al efecto de refuerzo de las partículas de CKao dispersadas en la matriz de PET.

Se considera que dos parámetros principales tienen la mayor influencia sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos; la incorporación de partículas que tienen un módulo de elasticidad relativamente superior en comparación con la matriz polímera y la cristalinidad relativa de las muestras, ya que los dominios cristalinos actúan como dominios de rigidez elevada. La cristalinidad del PET puro y los materiales compuestos de PET-CKao se determinó mediante DSC y se exponen en la FIG. 8. Se muestra que la cristalinidad de los materiales compuestos de PET-CKao sin estirar aumentar con el contenido de material de carga, sin embargo, no se altera después de ser estirados (FIG. 8a).

Para materiales compuestos con el mismo contenido de material de carga, los que son estirados en caliente tienen un módulo de tracción significativamente mayor. Esto se atribuye a la orientación molecular aumentada y a la cristalización inducida por el estiramiento de las cadenas de PET durante el procedimiento de estiramiento. La única excepción a esto es el material compuesto con 8% p de CKao. Debe apreciarse que, durante la mezcla en estado fundido de muestras con contenidos superiores de material de carga, se produce la formación de agregados que puede disminuir significativamente el área superficial específica del material de carga y deteriorar la adhesión del material de carga-matriz. Además, esto puede afectar negativamente a la humectación del material de carga por la matriz polímera que da lugar posteriormente al desarrollo de espacios vacíos y microgrietas en el material

compuesto. La proximidad de estos espacios vacíos y defectos se considera como puntos de concentración de la tensión que dificultan la transferencia de carga eficaz a través de la superficie interfacial entre la matriz y el material de carga. En contraste con las muestras estiradas, este fenómeno no es significativo en el caso de películas sin estirar, porque las muestras estiradas ya han experimentado una desunión entre las fases durante la etapa de estiramiento en caliente.

La FIG. 7b muestra el efecto de la temperatura de estiramiento sobre el módulo de tracción de PET puro y materiales compuestos de PET. Se puede observar claramente que, tanto para el PET puro como con material de carga, las muestras estiradas a temperaturas inferiores tienen un módulo significativamente superior que podría ser atribuido al efecto de los cristales formados durante el estiramiento y una orientación superior desarrollada a temperaturas de estiramiento inferiores. Como se presenta en la FIG. 8b, la cristalinidad relativa del material compuesto estirado a 90 °C es muy superior a la de los no estirados o los estirados a 110 °C.

Los modelos de difracción de rayos X de ángulo amplio para el PET puro y los materiales compuestos con contenido de caolín calcinado de 4% p se exponen en las FIGS. 9a y 9b, respectivamente. UN modelo de difracción característico de PET es generalmente amplio en comparación con la fase amorfa y las reflexiones de la fase cristalina. El difractograma de las muestras estiradas a 90 °C muestra un modelo de difracción con un único pico nuevo centrado en $2\theta=25^\circ$, indicando la formación de la fase cristalina en las muestras debido a la orientación molecular y cristalización durante el procedimiento de estiramiento. La orientación molecular da lugar a una distribución estrecha de la fase tanto amorfa como cristalina. EN el caso de muestras sin estirar y las estiradas a temperaturas elevadas (110 °C) el difractograma muestra un pico muy amplio centrado a aproximadamente $2\theta=20^\circ$. Esto es característico del PET vítreo y es atribuido a la fase amorfa. Es apreciable también que la fase cristalina se forma para todas las muestras estiradas a 90 °C, independientemente de la adición de CKao.

El efecto de la relación de estiramiento sobre el módulo de tracción se expone en la FIG. 7c. Se puede observar que tanto para PET como para PET-CKao el módulo es aumentado por la relación de estiramiento. Esto es debido a la orientación aumentada de las cadenas de PET y la cristalización inducida por el estiramiento a relaciones superiores de estiramiento. En todos los casos, las películas estiradas de PET-CKao tienen un módulo superior en comparación con el PET estirado. La mayor mejora en el módulo de PET-CKao, en comparación con PET puro, es probable que sea consecuencia de un efecto combinado de la incorporación de partículas de CKao y la cristalinidad aumentada (debido a las partículas, como se muestra en la FIG. 6). Esto podrá ser debido a una mejor alineación de las partículas de material de carga y la aglomeración reducida después del estiramiento.

La FIG. 10 muestra la permeabilidad al oxígeno de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao como una función del contenido del material de carga, la temperatura y la relación de estiramiento, respectivamente. Como se muestra en la FIG. 10a, los materiales compuestos de PET-CKao tienen propiedades de barrera mejores (OTR inferior) que el PET puro. Las razones principales para esta mejora de la barrera son: (i) disminución de la solubilidad de oxígeno debido a la fracción de volumen reducida de PET en los materiales compuestos (fracción de volumen de PET <1) en comparación con las muestras de PET puro (fracción de volumen de PET =1) y (ii) aumento de la tortuosidad de la trayectoria de difusión gaseosa por las partículas de CKao. Hubo una reducción de 18% en el coeficiente OTR para un 4% p de contenido de CKao. Sin embargo, para contenidos de material de carga mayores que 4% p, debido a la aglomeración de partículas, el contenido de material de carga no tuvo una influencia significativa sobre la permeabilidad. Como se puede observar, la permeabilidad del material compuesto al 8% p es solo ligeramente superior a la del material compuesto de 4% p.

Después del estiramiento, se observa una tendencia opuesta en las propiedades de barrera. Para las muestras estiradas, la permeabilidad aumenta con el contenido de material de carga. Tres parámetros diferentes pueden afectar a la permeabilidad de los materiales compuestos: el efecto de la barrera de las partículas como obstáculos impermeables, la cantidad de dominios cristalinos en la muestra y la aglomeración de partículas. El aumento del contenido de CKao mejora la cristalinidad relativa del PET (FIG. 8) y, al mismo tiempo, facilita la formación de aglomerados en el material compuesto. Para muestras estiradas con un contenido de material de carga de hasta 4% p, el efecto de la cristalinidad es dominante. Sin embargo, para contenidos de material de carga superiores, la aglomeración de partículas, la desunión en la superficie interfacial y la formación de espacios vacíos compensan el efecto de la cristalinidad y aumentan los valores del OTR.

La FIG. 10b expone la permeabilidad al oxígeno de muestras estiradas a temperaturas diferentes. La penetración de oxígeno más baja se observó para muestras estiradas a 90 °C y fue aumentada a temperaturas de estiramiento superiores porque la orientación y la cristalinidad de las muestras estiradas a 90 °C son mucho mayores que las de las demás. Los materiales compuestos de PET-CKao estirados a temperaturas mayores que 90 °C muestran una penetración superior en comparación con el PET puro, lo cual puede ser debido nuevamente al efecto de la

cristalinidad y la formación de microespacios vacíos, como se expuso en la sección previa.

El efecto de la relación de estiramiento sobre la permeabilidad de los materiales compuestos de PET fue también estudiado y los resultados se muestran en la FIG. 10c. La penetración de PET puro disminuye aplicando una relación de estiramiento superior de hasta 3, después de lo cual muestra un aumento. Sin embargo, se observó exactamente la tendencia opuesta en el caso de PET con contenido añadido.

La FIG. 11 expone los valores de turbidez de películas de PET y PET-CKao como una función del contenido de material de carga, la temperatura y la relación de estiramiento, respectivamente. La turbidez describe la capacidad de desviar la luz en un material (cuanto menor es la turbidez, más transparente es el material) y se define como el porcentaje de luz que es desviada más de $2,5^\circ$ desde la dirección de la luz incidente. La turbidez está considerablemente afectada por la presencia del material de carga y aumenta con el contenido de CKao. Cuanto mayor es la concentración de material de carga y mayores son los agregados, más turbidez se observaría en la película. Como se muestra en la FIG. 11a, la turbidez saltó desde 0,8% para PET puro hasta 30% para PET-CKao al 8%. Esto se puede explicar por el nivel de dispersión y el tamaño de las partículas de CKao en el interior de la matriz de PET. La FIG. 12 expone micrografías SEM de la sección transversal de PET puro y materiales compuestos de PET-CKao estirados. Es evidente a partir de estas imágenes que el tamaño de las partículas dispersadas es de un orden de magnitud de la longitud de onda de la luz visible, que puede provocar difracción de la luz y hacer que la muestra sea más turbia.

La FIG. 11a muestra también que el estiramiento en caliente tiene una influencia significativa sobre la turbidez de películas de PET-CKao. Después de ser estirada, la turbidez saltó desde 10% hasta 45%, desde 19% hasta 60% y desde 30% hasta 75% para materiales compuestos de PET-CKao que contienen 2% p, 4% p y 8% p de CKao, respectivamente. Debe apreciarse que la turbidez puede estar afectada por muchos factores distintos de la dispersión de partículas. La formación de espacios vacíos y microgrietas en la muestra para que es una de las razones principales. Como se expuso anteriormente, durante el procedimiento de estiramiento, tiene lugar una desunión entre las partículas de material de carga y la matriz de PET y se forman algunos espacios vacíos y grietas alrededor de las partículas. Estos espacios vacíos, que son alargados en la dirección del estiramiento (FIG. 12b) pueden provocar una dispersión adicional de la luz. El tamaño de los espacios vacíos en la película aumenta como consecuencia del estiramiento y provoca más turbidez en las películas.

La FIG. 11b muestra el efecto de la temperatura de estiramiento sobre la turbidez. En el caso de PET puro, el valor de la turbidez permanece menor que 1% independientemente de la temperatura de estiramiento. Por el contrario, la turbidez de muestras con carga añadida depende de la temperatura de estiramiento. A medida que aumenta la temperatura de estiramiento, disminuye el valor de la turbidez. Según los resultados de DMA, la temperatura de transición vítrea (T_g) del PET cae entre 85°C y 90°C , por lo tanto, el módulo del PET disminuiría considerablemente (más de 80%) cuando la temperatura cambia de 90°C a 120°C . Por lo tanto, debido al bajo módulo a temperaturas superiores, es probable que se produzca la desunión en la superficie interfacial. La relación de estiramiento es otro parámetro que puede afectar a la turbidez de los materiales compuestos. Como se muestra en la FIG. 11c, la relación de estiramiento superior da lugar a una mayor turbidez en las muestras. Pero nuevamente, para el PET puro, el valor de la turbidez no se altera por la relación de estiramiento.

En resumen, se demostró que la incorporación de caolín calcinado tiene un efecto positivo sobre las propiedades termomecánicas y de barrera del PET, aunque la presencia de CKao puede dificultar las propiedades ópticas del PET y conducir a la turbidez. Un DSC mostró que la temperatura de cristalización de PET-CKao se desvió hasta valores superiores, en comparación con el PET puro, debido al efecto de nucleación de las partículas de material de carga y un análisis TGA indicó una ligera mejora de la estabilidad térmica del PET después de la introducción de partículas de CKao. Un tratamiento con silano de las partículas y la adición de un prolongador de cadenas se mostró que favorecían también las propiedades finales de los materiales compuestos.

Ejemplo 3. Estructura de nanomaterial compuesto de PET de CKao modificada con fenoxi

La resina de PET usada en este estudio fue Laser+® 7000 suministrada por la empresa DAK Americas LLC. Es una resina de PET de calidad para botellas con una viscosidad intrínseca de 0,84 dl/g, un punto de fusión de 242°C y 35% de cristalinidad. El material de carga fue un caolín de calidad calcinada con una densidad relativa de $2,63\text{ g/cm}^3$ suministrado por la empresa BASF Corporation. Se añadió hexametáfosfato de sodio (SHMP), adquirido de la empresa Sigma-Aldrich al medio de trituración, para evitar la aglomeración en el triturador. Se usó un aditivo de resina fenoxi (PKHA), un polihidroxi-éter lineal proporcionado por la empresa InChem Corporation en este trabajo para modificar el peso molecular del PET. Se usaron hidróxido de sodio (NaOH) de calidad analítica y ácido nítrico

(HNO₃), adquiridos de la empresa Sigma-Aldrich, como reguladores del pH.

Se obtuvieron microfotografías de microscopio electrónico de exploración (SEM) usando un dispositivo Hitachi S4700 con una pistola de emisión en campo frío bajo un voltaje de aceleración de 2 kV. Se usó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JOEL JEM-2100F a un voltaje de aceleración de 200 kV para observar secciones ultra finas de las muestras y caracterizar completamente la morfología. Las muestras fueron microtomadas en tiras de aproximadamente 50-80 nm de grosor usando un micrótopo Ultra FC (Leica, Alemania) con una cuchilla de diamante.

Se realizaron mediciones de difracción por rayos X de ángulo ancho (WAXD) usando un difractómetro Philips X'Pert (radiación de CuK α , λ = 1,54056 Å), que funcionaba a un voltaje de 50 kV y una corriente de 40 mA. and current of 40 mA. La velocidad de exploración fue de 0,02°/s y el 2 θ varió en el intervalo de 2° 15°.

Se realizaron mediciones reológicas usando un reómetro de tensión controlada con placas paralelas (Gemini de la empresa Malvern) con un tamaño de espacios huecos de 1 mm y un diámetro de placas de 25 mm. Se llevaron a cabo barridos de frecuencia en un modo oscilatorio de amplitud pequeña a 270 °C en el intervalo de frecuencia de 0,628-628 rad/s. Se comprobó que todas las mediciones estaban en el intervalo viscoelástico lineal. Las mediciones se realizaron bajo flujo de nitrógeno para evitar la degradación térmica y la temperatura se controló mediante una estufa de convección instalada en el reómetro.

Se realizó una calorimetría de exploración diferencial (DSC) en un dispositivo DSC Q1000 TA Instrument para estudiar las características de fusión y cristalización de las muestras. Se aplicaron rampas de calentamiento/enfriamiento con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min bajo una atmósfera de helio en el intervalo de temperaturas de 30-300 °C. La descomposición térmica se estudió mediante el uso de un termogravímetro TGA Q500 TA Instrument. Se calentaron aproximadamente 10 mg de las muestras a 10 °C/min desde 30 hasta 700 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

Se realizó un análisis mecánico dinámico (DMA) usando un dispositivo DMA 2980 TA Instruments. Las mediciones se llevaron a cabo sobre muestras moldeadas rectangulares en el modo de combinación con una rampa de calentamiento constante de 5,00 °C desde 30 hasta 170 °C y una frecuencia de 1 Hz. Se usó un dispositivo de tracción universal Instron (modelo 3365) con una celda de carga de 500 N y una velocidad de estiramiento de 25 mm/min para medir las propiedades mecánicas de nanomateriales compuestos de PET a temperatura ambiente.

La velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) se midió a 23 °C bajo una presión barométrica de 700 mm de Hg usando un módulo MD de permeabilidad al oxígeno Oc-Tran (modelo 2/21) de la entidad Mocom Incorporation. Los coeficientes de permeabilidad se expresaron después de una normalización por el grosor de las películas (OTR x grosor).

Las propiedades ópticas se determinaron según la norma ASTM D1003 usando espectrofotómetros LAMBDA 1050 de la empresa PerkinElmer.

Se usó un analizador de la distribución del tamaño de partículas por difracción láser Partica LA-950 (HORIBA Instruments Inc.) para obtener la distribución del tamaño de partículas para las partículas. Las mediciones se realizaron sobre una suspensión acuosa diluida de las partículas (sonicadas durante 20 s).

La trituración de las partículas de caolín calcinado se llevó a cabo en un molino de bolas agitador MINIFER (NETZSCH, Alemania) en modo de circulación. Un diagrama esquemático del ajuste del triturado se muestra en la FIG. 3. Se usaron gránulos de óxido de zirconio (NETZSCH, Alemania) en el intervalo de 0,1 a 0,2 mm de diámetro como medio de trituración. La velocidad de rotación del eje agitador se ajustó a 2.000 rpm. Las partículas se dispersaron en agua destilada y se añadió SHMP al 1% p a la mezcla bajo agitación vigorosa. El pH se ajustó en el intervalo de 7-8 mediante una adición gota a gota de NaOH diluido y/o HNO₃. La suspensión se puso en el depósito para ser bombeada en la cámara de trituración durante un periodo de tiempo dado.

Los nanomateriales compuestos se prepararon en un procedimiento en dos etapas. Inicialmente se trituraron gránulos de PET en nitrógeno líquido y seguidamente se mezclaron con caolín calcinado triturado (gUlt) en un extrusor de dos husillos corrotantes (Berstorff ZE25, diámetro de los husillos (D) = 25 mm, L/D = 28) con el fin de obtener una tanda principal de 15% p. La temperatura de tratamiento y la velocidad de los husillos se ajustaron a 270°C y 150 rpm, respectivamente. En la segunda etapa, se diluyó la tanda maestro de PET-gUlt con PET puro en un extrusor de husillo único Killion (D = 45 mm) para producir los nanomateriales compuestos finales con contenidos

de material de carga dados. El perfil de temperaturas se ajustó en el intervalo de 250-275 °C y la velocidad de rotación del husillo fue de 25 rpm. Se añadió PKHA (4% p) a los materiales compuestos en la segunda etapa de extrusión. Todos los materiales se secaron en una estufa a vacío a 110 °C durante 24 h antes de ser tratados para eliminar la humedad y evitar reacciones de degradación en el PET durante la composición en estado fundido.

- 5 Las condiciones de funcionamiento del triturador como el contenido de medios de trituración, pH, concentración de tensioactivo, velocidad de rotación y tamaño de medios de trituración se optimizaron y se mantuvieron constantes durante los experimentos. Estas condiciones de funcionamiento no tuvieron un gran efecto sobre el producto final excepto para ayudar al dispersante y ajustar el pH. Las nanopartículas tienen una tendencia elevada a agregarse en la cámara de trituración, en las que las partículas chocan unas con otras y es muy probable la agregación. Por lo tanto, la adición de un adyuvante de trituración (tensioactivo) a los medios parece que es inevitable. El SHMP puede afectar al procedimiento de trituración actuando como un dispersante que puede mantener la partícula aparte mediante repulsión electrostática o estérica. El adyuvante de trituración hace posible también aumentar el contenido de partículas en el triturador en húmedo reduciendo la viscosidad de la suspensión.

- 15 La FIG. 14 muestra imágenes SEM de caolín calcinado triturado durante periodos de tiempo diferentes. En cuanto al material como es recibido, hay un gran número de partículas finas junto con algunos planos de cristales lisos grandes (FIG. 14a). De hecho, se observan en la imagen una mezcla de partículas primarias de aglomerados grandes con tamaños que varían en el intervalo desde algunos cientos de nanómetros hasta 20 µm. Después de 60 minutos, las partículas grandes desaparecen y se pueden observar partículas más pequeñas (<1 µm) (FIG. 14b). El procedimiento de trituración provoca la rotura de las plaquetas grandes y la formación de algunas partículas más finas, aunque permanecen algunas plaquetas más grandes. Después de 180 minutos de trituración, se observa claramente la alteración de la estructura de las partículas, las placas grandes ya no existen y en su lugar aparecen muchas nanopartículas con tamaños de aproximadamente 250 nm (FIG. 14c).

- 25 La FIG. 15a y 15b ilustran la distribución del tamaño de partículas (PSD) de las muestras como función del tiempo de trituración (hasta 180 minutos) medida con un analizador del tamaño de partículas láser. Las mediciones del tamaño de partículas se realizaron sobre la alimentación y el material del producto y seguidamente se calculó el tamaño medio de partículas. Después de 60 minutos de trituración, un 90% o más de los productos tenían 1 µm o menos y, después de 120 minutos, una pequeña fracción de las partículas (< 4%) eran mayores que 1 µm. Aunque el tamaño medio de partículas disminuyó con el tiempo, se apreció que después de 120 minutos se aproximaba a un valor constante de aproximadamente 240-260 nm y permaneció casi inalterado con posterioridad (FIG. 15b). Parece que hay una limitación en cuanto al tamaño más pequeño que se puede conseguir y una trituración excesiva no disminuye ya el tamaño de partículas.

Las imágenes SEM en la FIG. 16 muestran la morfología de nanomateriales compuestos de caolín calcinado y PET-gUlt como fueron recibidos. Se puede observar que grandes aglomerados de partículas de caolín calcinado están dispersadas y partículas submicrónicas, observadas como puntos blancos están distribuidas en la matriz de PET.

- 35 La micrografía electrónica de transmisión (TEM) del nanomaterial compuesto de PET-gUlt 2%-PKHA se muestra en la FIG. 16. El nanomaterial compuesto parece que tiene una morfología nanoestructurada en forma de partículas. Es evidente que la morfología de las partículas de caolín calcinado es diferente de la que se observó para otros nanomateriales compuestos de estructura en capas, por lo que se observan partículas de forma irregular, con un tamaño en el intervalo de 50 a 200 nm, en lugar de capas individuales. Debe apreciarse que las capas de caolín calcinado no se observaron ni siquiera con aumentos muy elevados. Como el procedimiento de calcinación está asociado con la desaparición de los espacios entre las capas y la desaparición de las distancias básicas, el caolín calcinado no puede ser considerado como una estructura en forma de capas. Una comparación entre los modelos XRD del caolín calcinado y el hidratado (mostrada en la FIG. 17) confirma la alteración estructural de las partículas como consecuencia de la calcinación. Se muestra que el pico característico del caolín hidratado a $2\theta = 12,4^\circ$, que indica la separación d de 0,72 entre las capas, no se observa para el caolín calcinado.

- 50 La FIG. 18a muestra la viscosidad compleja (η^*) de PET puro y nanomateriales compuestos de PET medida a 270 °C como una función de la frecuencia. El PET puro y el PET-PKHA exhibieron un comportamiento newtoniano a bajas frecuencias con un exponente de aclareo, n , de -0,02. Para el PET-PKHA la plataforma newtoniana era más corta debido al efecto de la resina fenoxi. El nanomaterial compuesto de PET-gUlt con un contenido de material de carga de 2% p mostró un comportamiento de aclareo por cizallamiento con un exponente n igual a -0,30. A medida que aumentaba el contenido, la curva de la viscosidad compleja se desvió hacia valores inferiores, sin embargo, la tendencia al aclareo por cizallamiento permaneció igual. La pérdida de viscosidad es debida a la degradación del PET durante el procedimiento en estado fundido que disminuye consecuentemente el peso molecular del polímero. La adición de PKHA podría compensar esta pérdida en alguna medida como se muestra en la FIG. 18a.

Se midió el módulo de almacenamiento (G') de PET puro y nanomateriales compuestos de PET-gUlt como una función de la frecuencia y los resultados se presentan en la FIG. 18b. El comportamiento reológico de los nanomateriales compuestos era totalmente diferente al del polímero puro. La regla de la potencia típica, $G' \sim \omega^2$ fue válida para el polímero sin añadidos (PET y PET-PKHA) a bajas frecuencias. El comportamiento reológico en la zona terminal, sin embargo, se alteró después de la introducción de partículas de gUlt al sistema por lo que G' aumentó enormemente y la dependencia de G' respecto a ω se hizo más pequeña a una baja frecuencia. Este comportamiento se observó también para otros nanomateriales compuestos polímeros como polipropileno, poliestireno, poliamida-12 y poli(ácido láctico), y fue atribuido a la estructura de tipo pseudosólida o un retículo de nanopartículas en el material que restringe el movimiento en gama larga de las cadenas polímeras. Al aumentar el contenido de material de carga desde 2 hasta 4% p, el módulo de almacenamiento aumentó a frecuencias bajas y la pendiente terminal del G' disminuyó desde 1,04 hasta 0,42. La adición de PKHA afectó ligeramente al G' y redujo la pendiente terminal hasta 0,90, lo que resalta la función importante de la viscosidad de la matriz sobre la dispersión de partículas.

A frecuencias elevadas, el efecto de las partículas de gUlt sobre la reología no es considerable y el comportamiento de la materia fundida estará dominado por la matriz de PET. Las nanopartículas pueden restringir las relajaciones a gran escala de las cadenas polímeras en nanomateriales compuestos, sin embargo, no tienen un impacto destacable sobre las características dinámicas de gama corta de las cadenas en escalas de longitud comparables a la longitud de enmarañamiento. A frecuencias elevadas, la diferencia entre el G' de PET puro y con contenido añadido fue mucho más pequeña y G' disminuyó con el contenido de partículas debido a la posible degradación de la matriz de PET.

Hablando de forma general, la adición de nanopartículas a matrices polímeras se espera que mejore las propiedades finales. El módulo de tracción y el alargamiento a la rotura de nanomateriales compuestos de PET y PET-gUlt se determinó mediante un dispositivo de tracción y se muestran en la FIG. 19. Se observó que el módulo de elasticidad aumentó tras la adición de partículas de gUlt al 1% p. Sin embargo, al aumentar el contenido de material de carga hasta 2% p ya no se observó una mejora adicional. Como el aumento de materiales compuestos depende directamente de las interacciones entre el material de carga y la matriz en la superficie interfacial, el nivel de dispersión y el área superficial de las partículas pueden ser parámetros críticos que afecten a las propiedades finales. Parece que el aumento del contenido de material de carga conduce a la agregación parcial de partículas, que disminuye posteriormente el área superficial.

Con la adición de PKHA la mejora fue superior y se observó una mejora de 35,6% en el módulo de elasticidad. Esto podría deberse al peso molecular aumentado de la matriz de PET en presencia de la resina fenoxi, como se muestra mediante mediciones reológicas.

La transición de un comportamiento dúctil a quebradizo en respuesta a la tensión-estiramiento es una de las características del nanomaterial compuesto polímero. Como se muestra en la FIG. 19b, la mejora del módulo de los nanomateriales compuestos de PET estaba asociada con una enorme reducción del alargamiento a la rotura. El mismo efecto fue descrito para otros nanomateriales compuestos y se han mencionado algunas razones como la movilidad restringida de las cadenas polímeras debido a la interacción con nanopartículas, concentración de tensiones alrededor de las partículas y fallo de los agregados de materiales de carga para explicar este comportamiento quebradizo.

El módulo de almacenamiento y las dependencias de la temperatura de $\tan \delta$ para PET y nanomateriales compuestos de PET-gUlt se muestran en la FIG. 20. Los nanomateriales compuestos exhibieron un módulo de almacenamiento superior sobre la totalidad del intervalo de temperaturas (25-170 °C) en comparación con el PET puro. La tabla 2 presenta la relación del módulo de almacenamiento de los compuestos (G'_{com}) respecto al PET puro (G'_{PET}) a 40 °C. Con la adición de gUlt al 2% p, el módulo se mejoró en un 21% y la mejora fue más apreciable en el caso de muestras que contenían tanto gUlt como PKHA (40%). Esto puede ser atribuido al peso molecular mayor del PET-gUlt-PKHA en comparación con el PET-gUlt. Como se muestra mediante mediciones reológicas, el PKHA puede rebajar la degradación de PET durante el procedimiento de extrusión, lo que da lugar a un peso molecular superior de la matriz de PET.

Como se muestra en la FIG. 20b, la $\tan \delta$ que corresponde a la disipación de energía mostró un pico a aproximadamente 97 y 110 °C para PET y los nanomateriales compuestos, respectivamente. Este pico se atribuye a la temperatura de transición vítrea. Después de la incorporación de nanopartículas de gUlt, el pico de $\tan \delta$ se desplazó a temperaturas superiores en aproximadamente 11-13 °C, además el área bajo el pico de $\tan \delta$ disminuyó. El desplazamiento del pico de $\tan \delta$ a temperaturas superiores puede ser atribuido al efecto restrictivo de las partículas sobre el movimiento cooperativo de las cadenas de PET. Este efecto fue descrito para otros sistemas

compuestos como nanomateriales compuestos de poliimida-arcilla y nanomateriales compuestos de PVDF-arcilla.

La disminución en la altura del pico de $\tan \delta$ podría ser atribuida al confinamiento de las cadenas polímeras por nanopartículas. La magnitud del pico de $\tan \delta$ es directamente proporcional al movimiento libre de las cadenas polímeras en la fase amorfa, por lo tanto, el PET puro con una mayor fracción amorfa exhibe un mayor pico de $\tan \delta$. La cristalinidad y las interacciones de partículas-polímeros pueden restringir las cadenas de PET y obstaculizar su libre movimiento. Mediante las partículas de gUlt, la cristalinidad de las muestras no cambio (tabla 2); sin embargo, la fracción en volumen de polímero restringida por partículas aumentaría, lo que daría lugar a una magnitud inferior del pico de $\tan \delta$.

Tabla 2. Cristalinidad de muestras y relación de módulo de almacenamiento de material compuesto (G'_{com}) respecto a PET puro (G'_{PET})

	Cristalinidad relativa X_c [%]	G'_{com}/G'_{PET}
PET puro	28,8	1
PET-gUlt 1%	29,8	1,22
PET-gUlt 2%	29,7	1,23
PET-gUlt 2%-PKHA	29,3	1,40
PET-PKHA	26,8	1,05

La FIG. 21 muestra la permeabilidad de oxígeno medida de PET puro y sus nanomateriales compuestos. Para la totalidad de las muestras con contenido añadido, la permeabilidad fue inferior a la PET puro debido tanto a la presencia de partículas de gUlt como a la mayor cristalinidad. Mediante la incorporación de nanopartículas de gUlt a PET, se observó una reducción de aproximadamente 20% en la permeabilidad de oxígeno. Sin embargo, al aumentar el contenido de material de carga de 1 a 2% p, se deterioraron ligeramente las propiedades de barrera, lo que podría ser debido a la aglomeración de partículas por el aumento del contenido de material de carga. La mejora en las propiedades de barrera de los nanomateriales compuestos polímeros se atribuyó a la disminución de la solubilidad (debido al volumen de matriz polímera reducido) y a la trayectoria más tortuosa para las moléculas que penetran. Las partículas de silicato distribuidas en la matriz polímera se supone que son barreras impermeables que inducen una trayectoria de difusión más larga para las moléculas que se difunden.

El porcentaje de turbidez y la transmisión de luz de PET puro y sus nanomateriales compuestos se muestran en la FIG. 22. Debido a la dispersión y la absorción de luz, todos los nanomateriales compuestos tienen una turbidez superior y una transmisión inferior con respecto al PET puro. Como se muestra en la FIG. 22a, la turbidez saltó de 0,5% a 2,5 y 7% después de la incorporación de 1 y 2% p de partículas, respectivamente, y este aumento del porcentaje de turbidez estaba asociado con una pérdida de la transmisión. La adición de una resina fenoxi no tuvo un gran efecto sobre las propiedades ópticas del PET; sin embargo, se observó un efecto sinérgico en presencia de partículas de gUlt. La totalidad de los nanomateriales compuestos de PET preparados eran ópticamente transparentes (lo que significa que la turbidez era inferior a 30%).

Las FIGS. 23a y 23b muestran los ciclos de calentamiento ((fusión) y enfriamiento (cristalización) de PET puro y sus nanomateriales compuestos, respectivamente. La incorporación de gUlt no tuvo efectos sobre el comportamiento de fusión del PET y los picos de fusión se observaron a aproximadamente 246 °C en todos los casos, como se muestra en la FIG. 23a. Sin embargo, la cristalinidad relativa (X_c) de los nanomateriales compuestos fue significativamente mayor que la del PET puro, como se observa en la tabla 3. El pico de cristalización en frío, observado para PET puro a 140 °C no existía para los nanomateriales compuestos. Esto indica que la recristalización está obstaculizada debido a la incorporación de partículas de gUlt.

Tabla 3. Datos de DSC de PET y sus nanomateriales compuestos

	T_m (°C)	$T_{c,m}$ (°C)	X_c [%]
PET puro	245,3	181,3	9,2

	T_m (°C)	$T_{c,m}$ (°C)	X_c [%]
PET-gUlt 1%	246,8	198,8	28,2
PET-gUlt 2%	246,8	198,0	28,7
PET-gUlt 4%	246,5	202,1	29,2
PET-gUlt 2%-PKHA	246,9	188,2	27,6

La temperatura de cristalización ($T_{c,m}$) de los nanomateriales compuestos fue mayor que la del PETA puro (FIG. 23b). La $T_{c,m}$ más elevada observada para los nanomateriales compuestos se relacionó con un efecto de nucleación heterogéneo de las partículas de gUlt que podría proporcionar un mayor número de núcleos en la matriz de PET. En presencia de gUlt, los segmentos de las cadenas de PET pueden interaccionar con las partículas para formar los núcleos de cristalización.

La FIG. 23c muestra el ciclo de calentamiento de muestras recocidas durante 1 h a 200 °C. La fusión de los nanomateriales compuestos de PET recocidos se reflejó mediante un comportamiento de doble fusión, de forma que apareció un nuevo pico pronunciado a aproximadamente 257 °C y su magnitud aumenta gradualmente con el contenido creciente de materiales de carga. Este comportamiento puede ser debido a la fusión/recristalización de cristales primarios durante el procedimiento de calentamiento, que da lugar a la formación de dos fases cristalinas con tamaños, grosores y ordenaciones diferentes. La fusión de cristales restringida por partículas de material de carga podía ser otra razón.

En resumen, las nanopartículas trituradas de caolín calcinado (gUlt) se prepararon mediante el uso de un triturador en húmedo de medios agitados y seguidamente se dispersaron en una matriz de PET a través de una técnica de extrusión en estado fundido para formar el nanomaterial compuesto de PET-gUlt. Las micrografías SEM y TEM pusieron de manifiesto que las partículas trituradas están uniformemente dispersadas en la matriz. Se mostró también que la adición de un modificador de la viscosidad (PKHA) puede mejorar significativamente la dispersión de partículas. Las mediciones de frecuencia reológica confirmaron la formación de una estructura de tipo reticular en las muestras debido a las interacciones de partícula-partícula o partícula-polímero. Se apreció también que la incorporación de partículas dio lugar a una pérdida de viscosidad. Sin embargo, la adición de un modificador de resina fenoxi (pKHA) podría compensar esta pérdida de viscosidad en alguna medida.

Los ensayos de DMA y de tracción mostraron que se mejoró el módulo de todos los nanomateriales compuestos. La mejora más elevada (aproximadamente 40%) se observó para el material compuesto que contenía 2% p de gUlt y resina fenoxi (PKHA), sin embargo, el alargamiento a la rotura se redujo considerablemente debido al carácter quebradizo inducido por la presencia de nanopartículas. La incorporación de partículas de gUlt mejoró las propiedades de barrera del PET también. Las partículas provocaron más turbidez en las películas, sin embargo, los nanomateriales compuestos todavía eran transparentes. Debido al efecto de degradación de las partículas de gUlt sobre las cadenas de PET, los nanomateriales compuestos exhibieron una viscosidad más pequeña en comparación con la del PET puro. Las propiedades térmicas como la cristalinidad y la temperatura de cristalización del PET se alteraron considerablemente como consecuencia de la función nucleante de las partículas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material de nanomaterial compuesto de poli(tereftalato de etileno) (PET), que comprende
- tratar físicamente un componente de arcilla de caolín;
- 5 tratar químicamente el componente de arcilla de caolín con acetato de potasio para formar un componente de arcilla de caolín modificado con acetato de potasio intercalado; y
- mezclar el componente de arcilla de caolín modificado con PET para formar el un material de nanomaterial compuesto de PET.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de tratar físicamente el componente de arcilla de caolín precede a la etapa de tratar químicamente el componente de arcilla de caolín.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de tratar químicamente el componente de arcilla de caolín precede a la etapa de tratar físicamente el componente de arcilla de caolín.
4. Un recipiente, preparado a partir del material de nanomaterial compuesto de PET de la reivindicación 1.
5. El recipiente de la reivindicación 4, que es transparente.
- 15 6. El recipiente de la reivindicación 5, que es un recipiente de refrescos carbonatados.
7. Un método para preparar un material de nanomaterial compuesto de poli(tereftalato de etileno) (PET), que comprende:
- tratar físicamente un componente de arcilla de caolín calcinado;
- 20 tratar químicamente el componente de arcilla de caolín calcinado a partir de un componente de arcilla de caolín modificado; y
- mezclar el componente de arcilla de caolín modificado con PET para formar el material de nanomaterial compuesto de PET.
8. El método de la reivindicación 7, en el que la etapa de tratar químicamente el componente de arcilla de caolín calcinado comprende un método de soluciones acuosas de alcohol.
- 25 9. El método de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente la etapa de mezclar el componente de arcilla de caolín modificado, el PET, o ambos, con un componente de resina fenoxi.
10. Un recipiente, preparado a partir del material de nanomaterial compuesto de PET de la reivindicación 7.
11. El recipiente de la reivindicación 9, que es transparente.
- 30 12. El recipiente de la reivindicación 10, que es un recipiente de refrescos carbonatados.

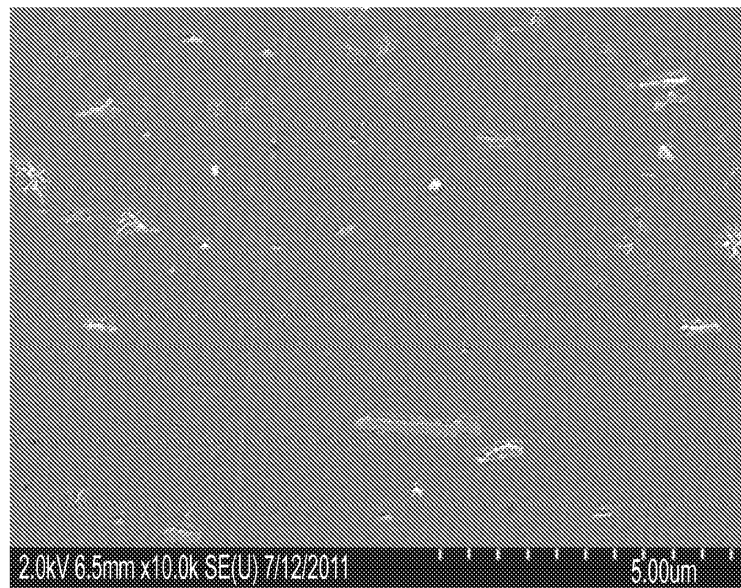


FIG. 1

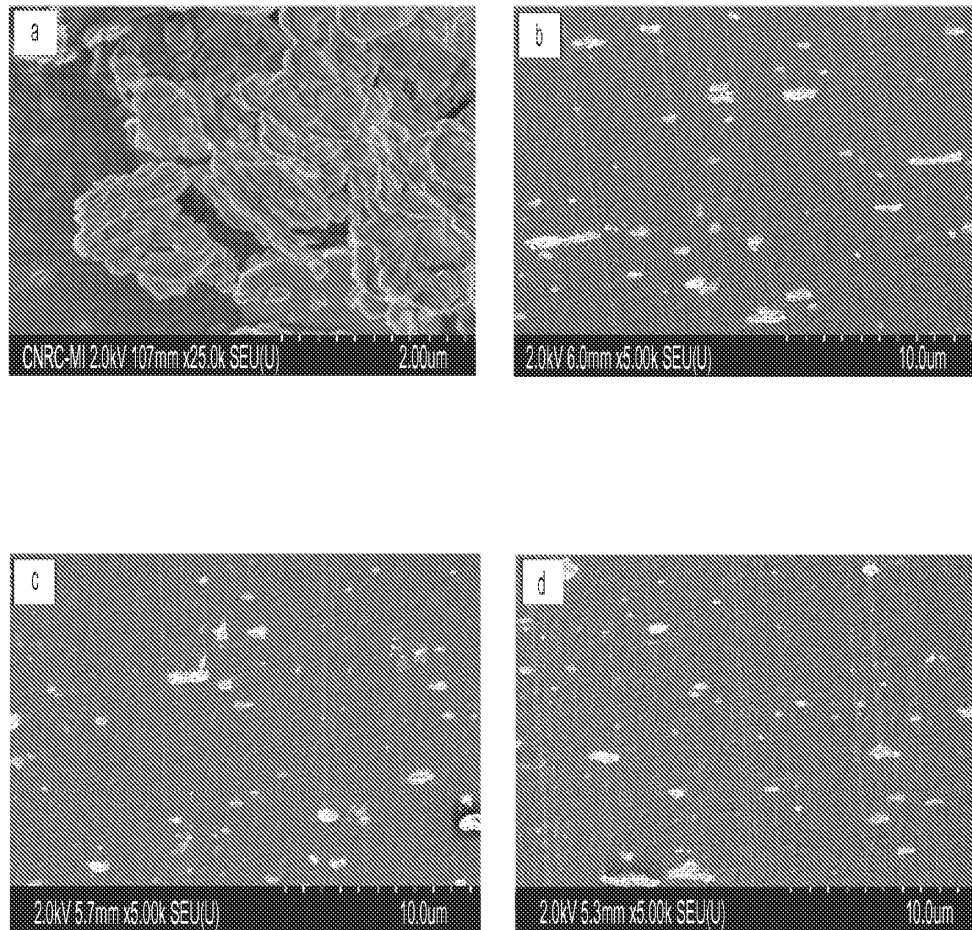


FIG. 2

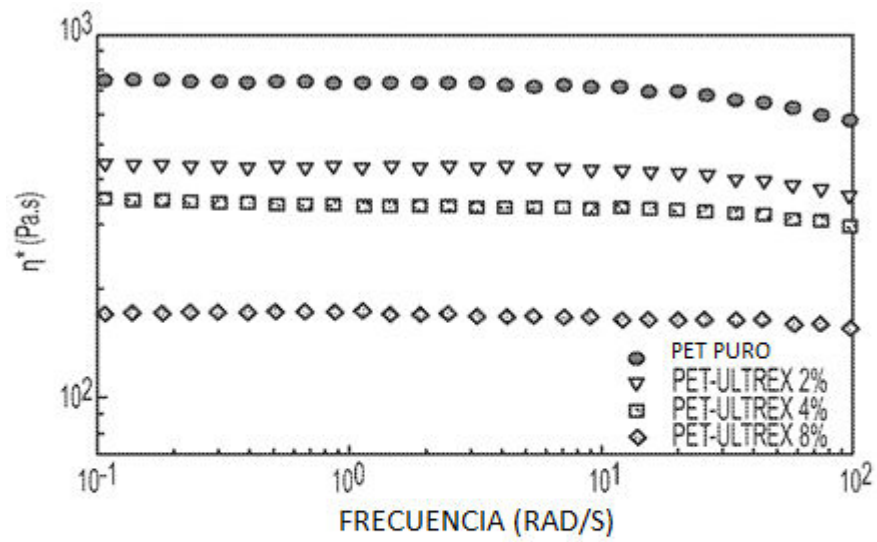


FIG. 3

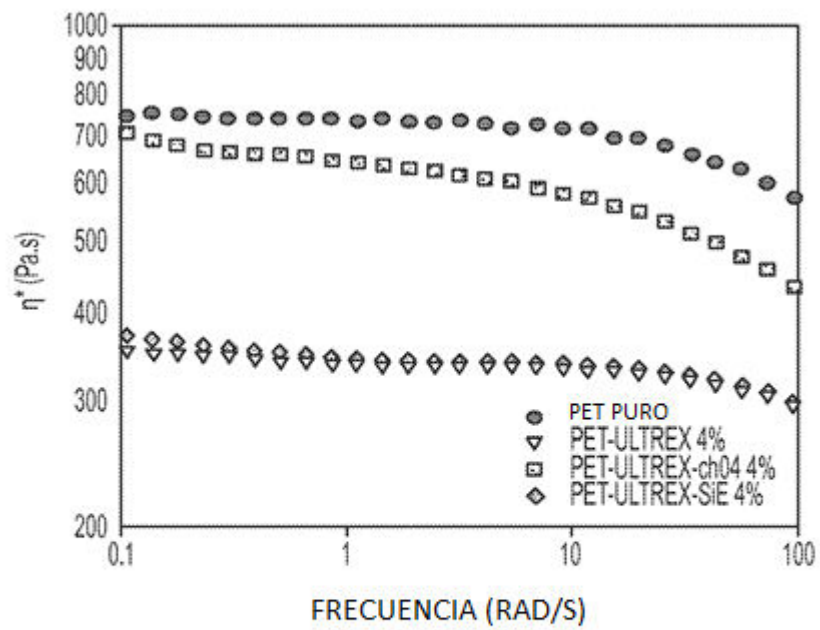


FIG. 4

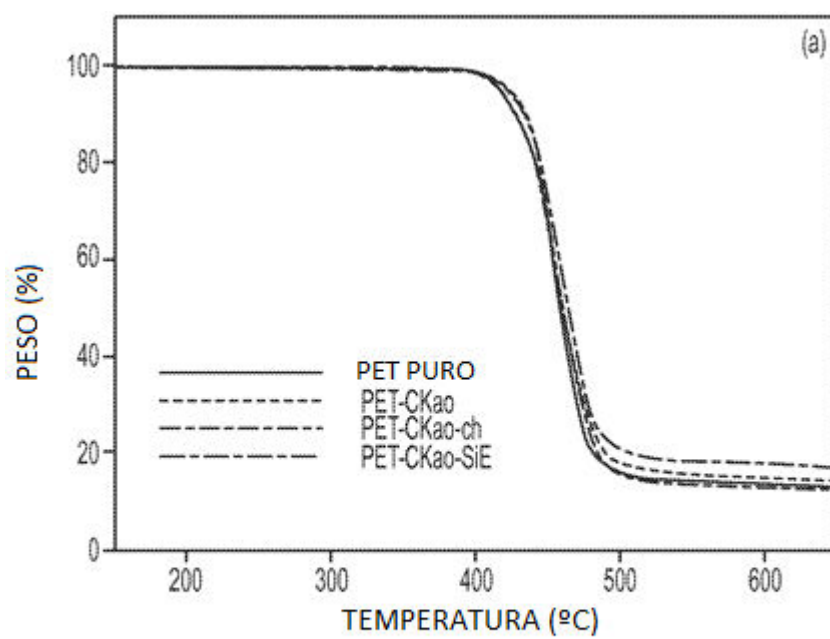


FIG. 5a

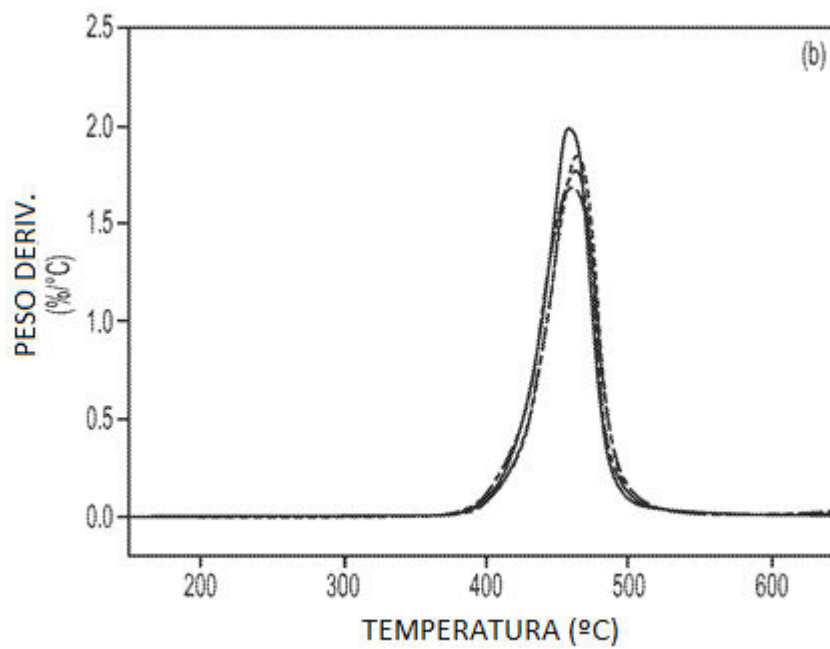


FIG. 5b

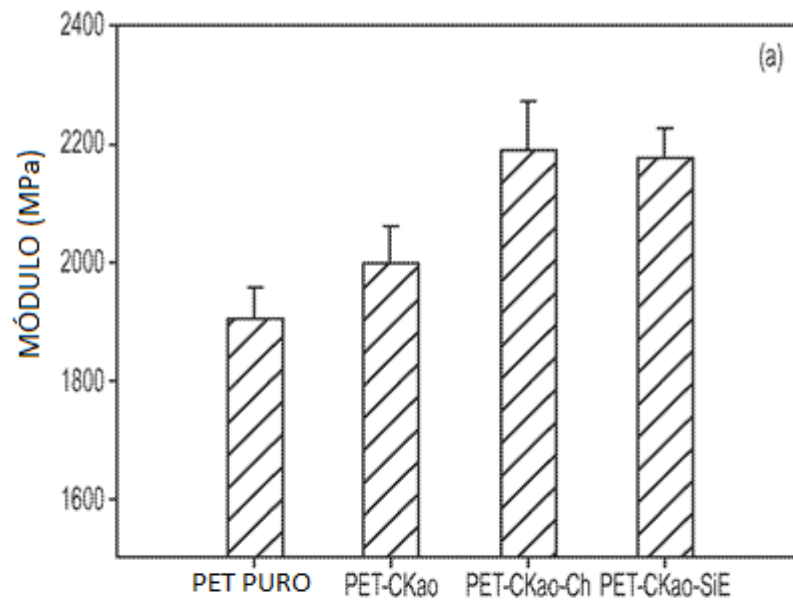


FIG. 6a

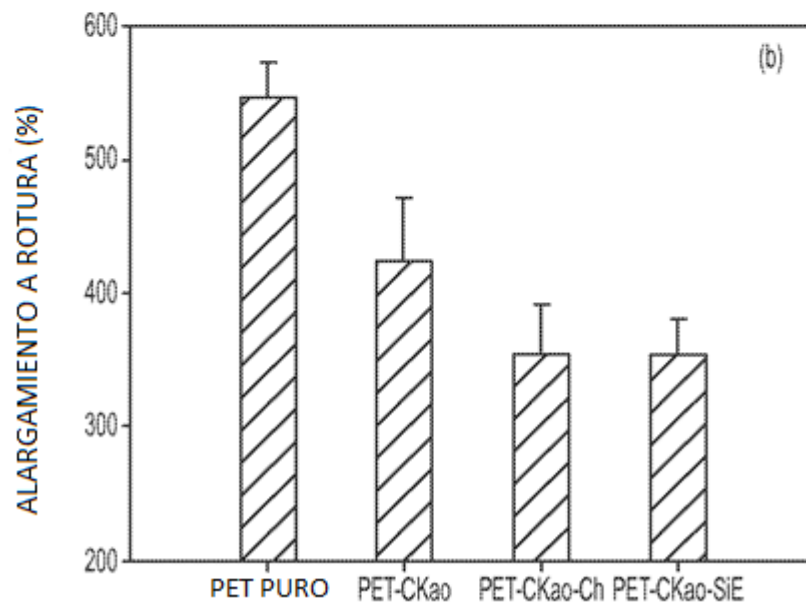


FIG. 6b

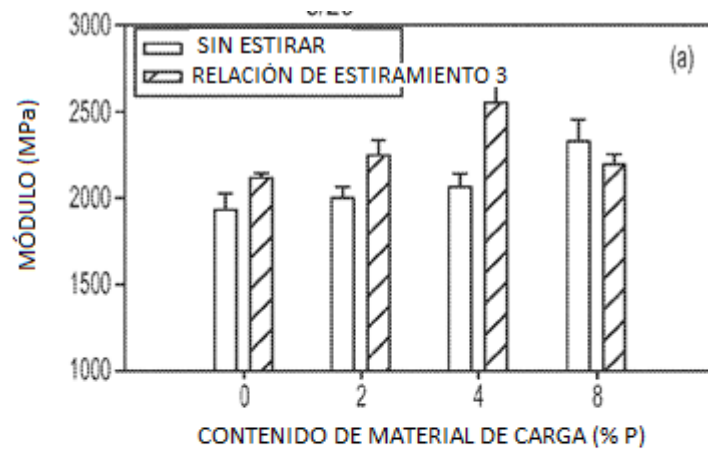


FIG. 7a

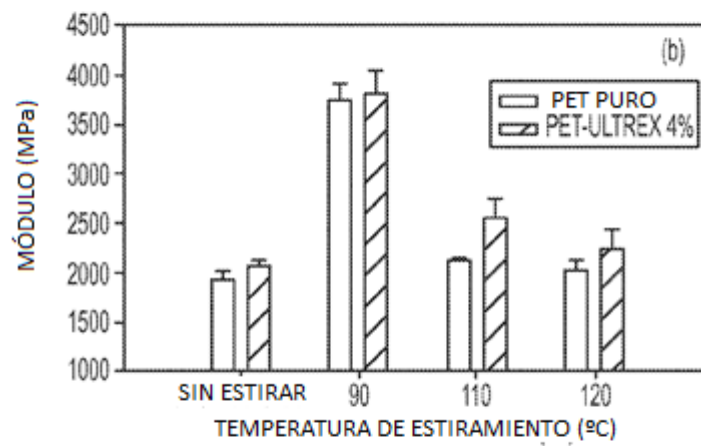


FIG. 7b

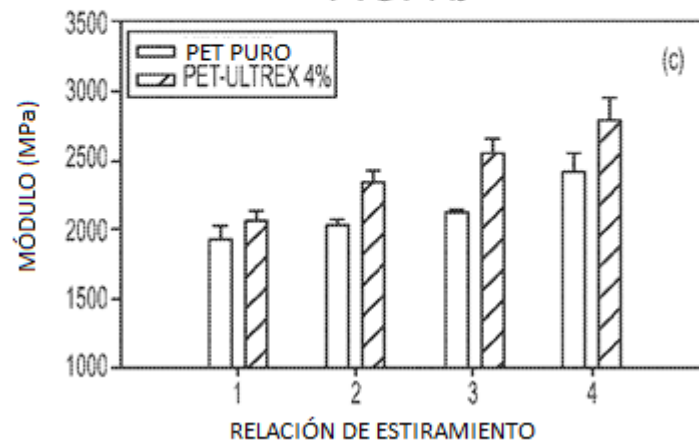


FIG. 7c

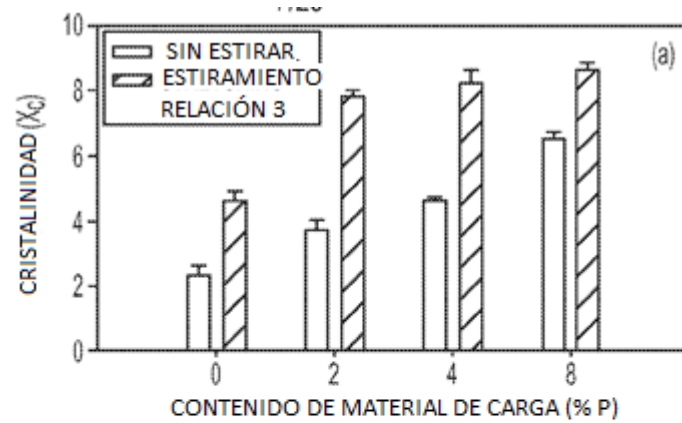


FIG. 8a

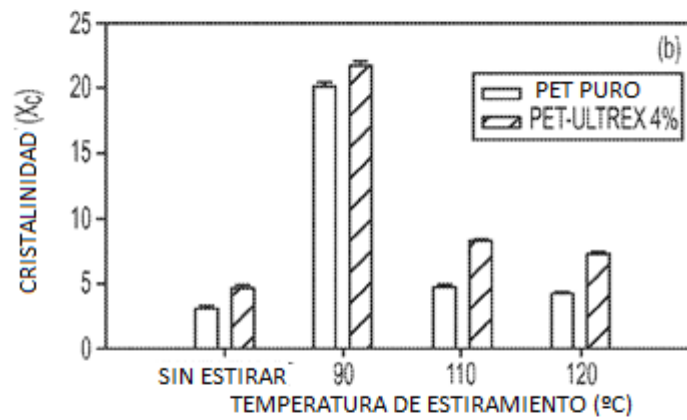


FIG. 8b

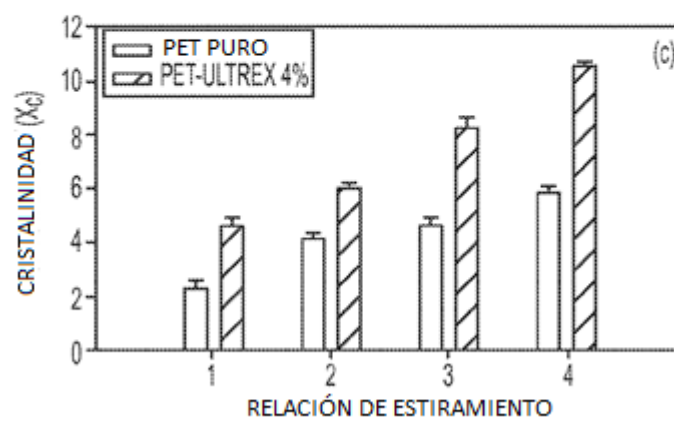


FIG. 8c

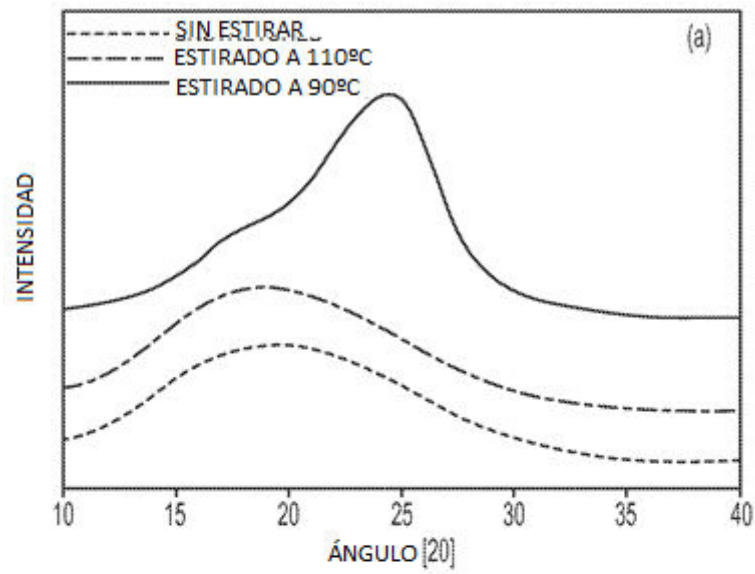


FIG. 9a

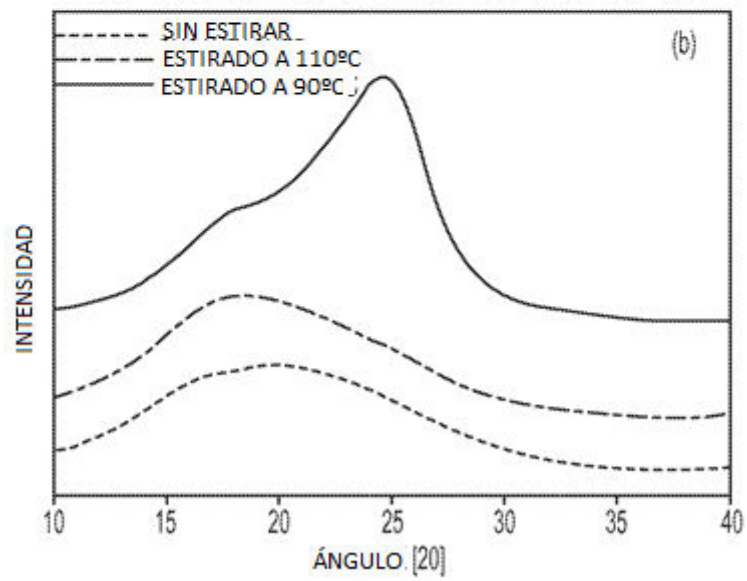


FIG. 9b

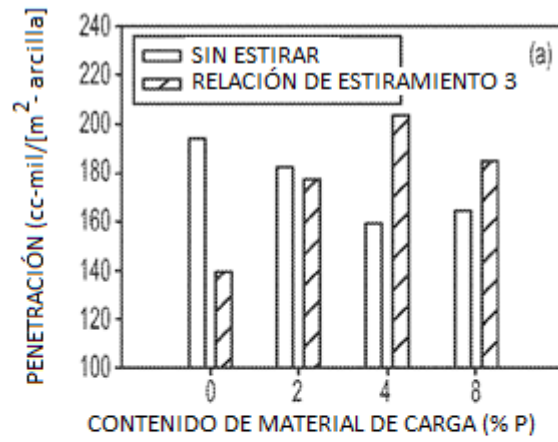


FIG. 10a

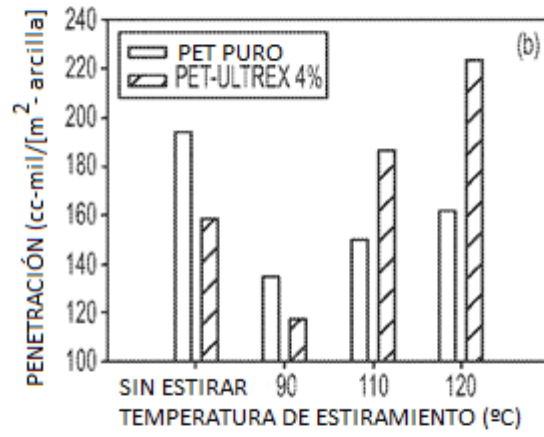


FIG. 10b

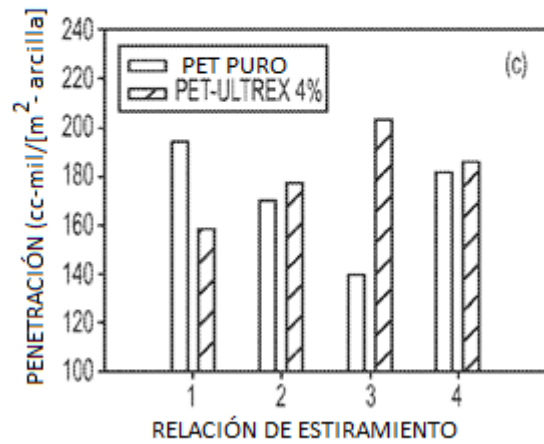


FIG. 10c

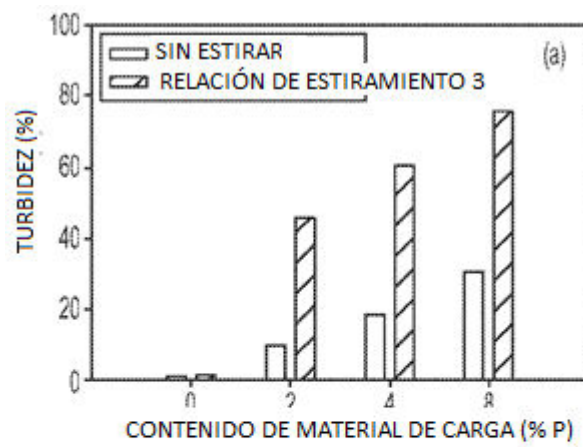


FIG. 11a

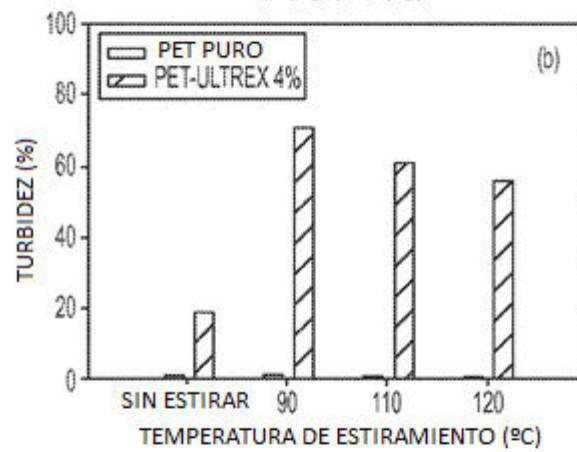


FIG. 11b

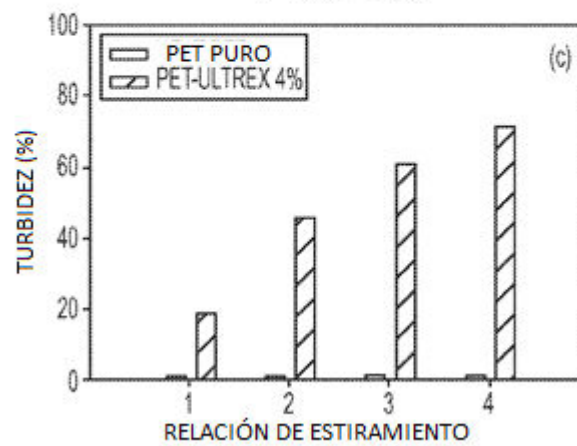


FIG. 11c

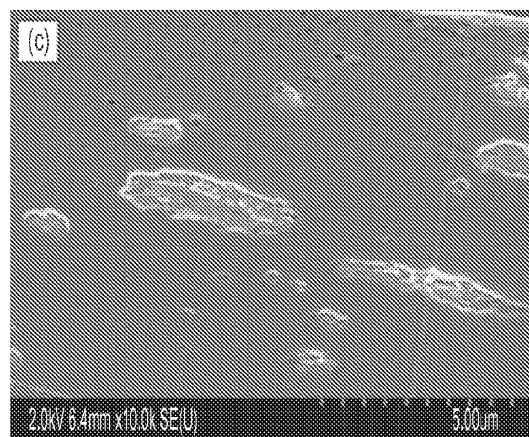
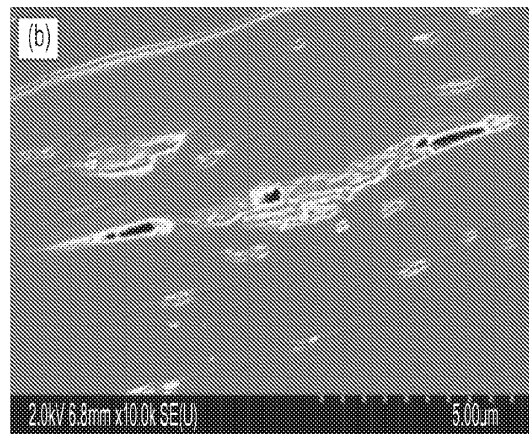
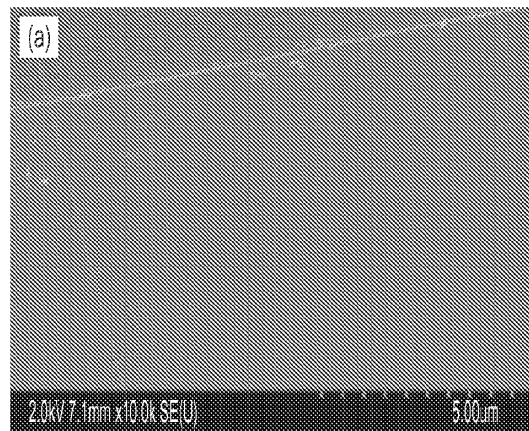


FIG. 12

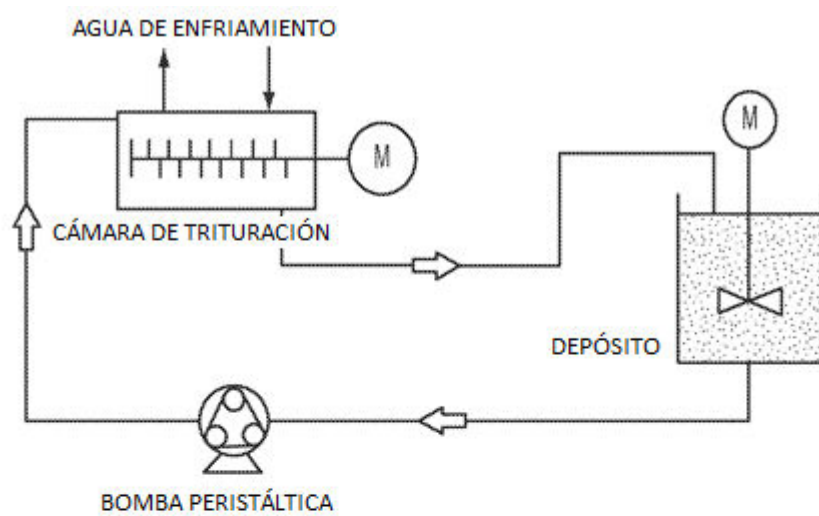


FIG. 13

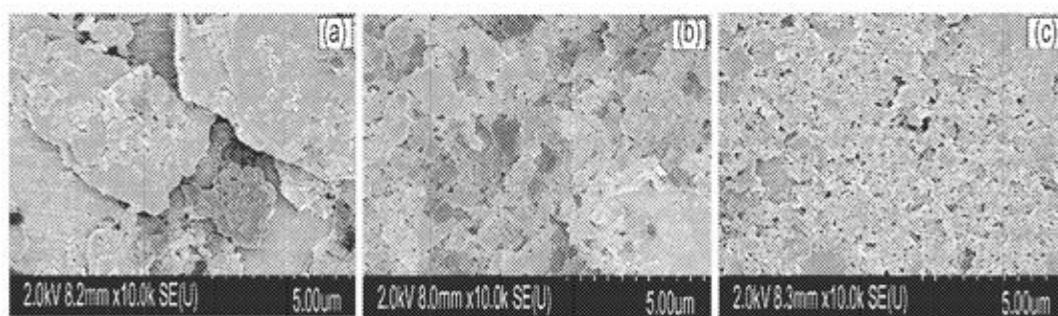


FIG. 14

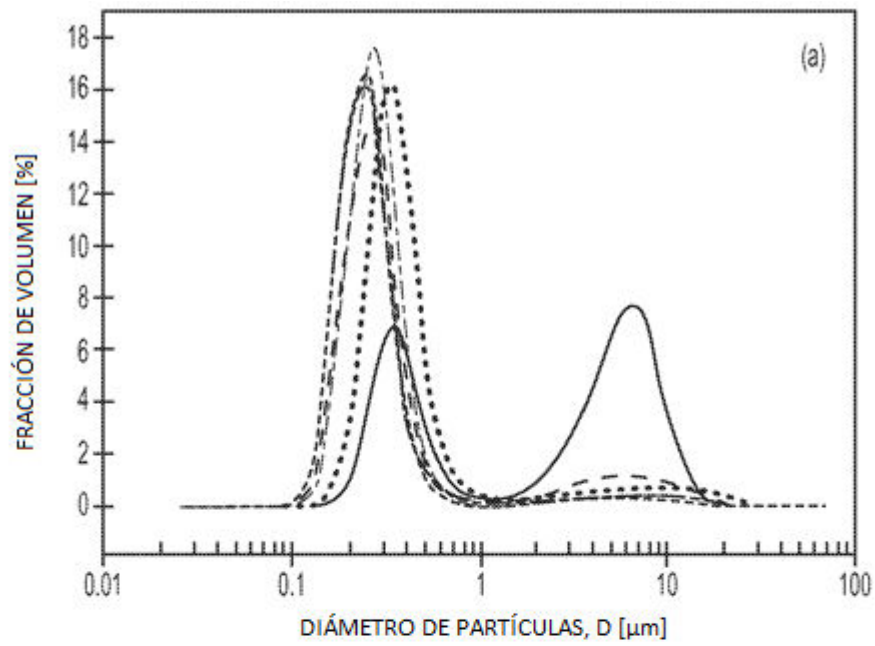


FIG. 15a

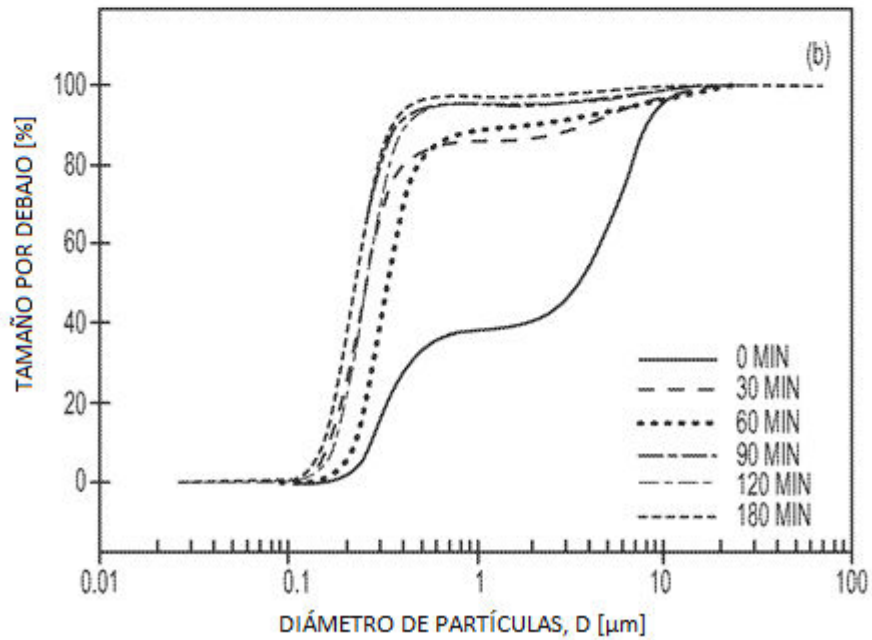


FIG. 15b

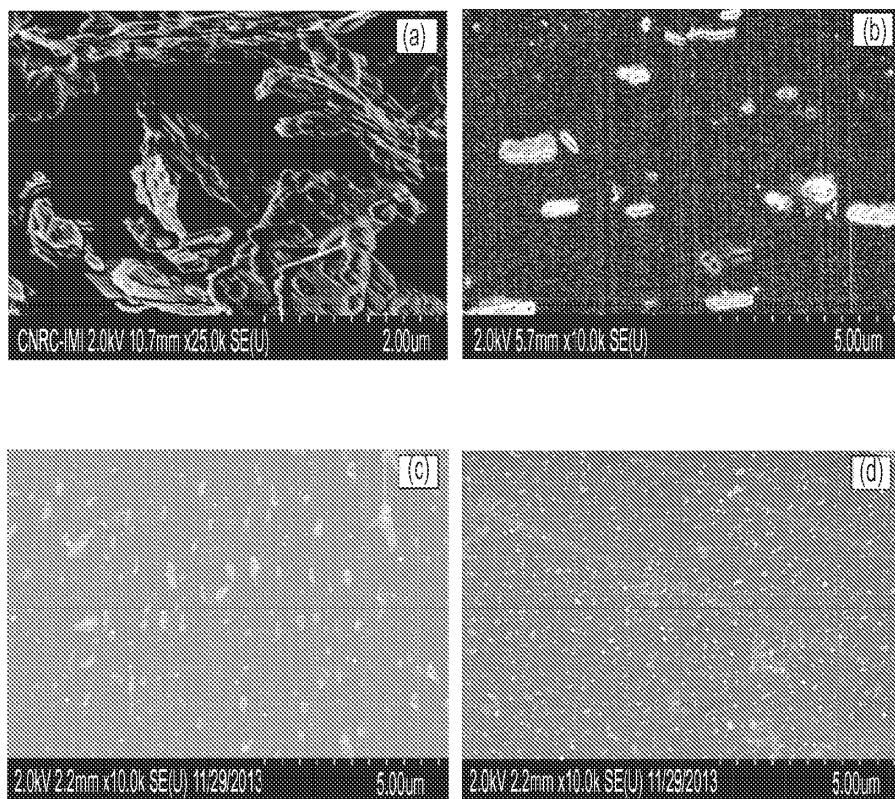


FIG. 16

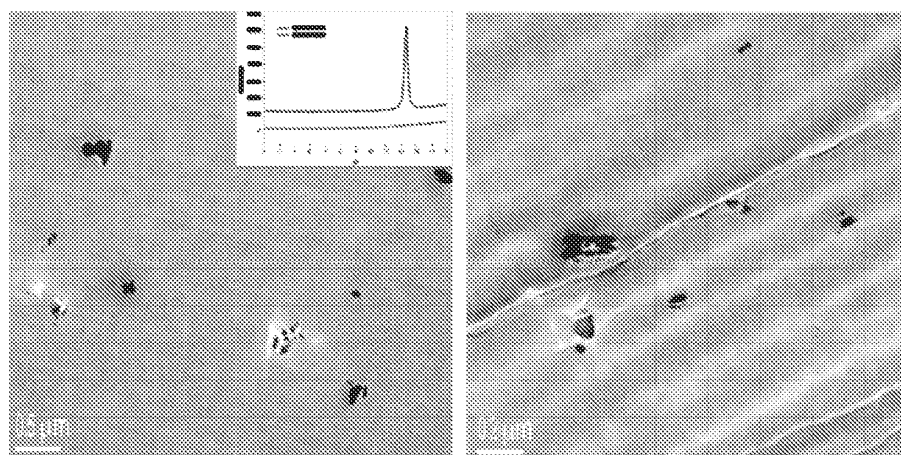


FIG. 17

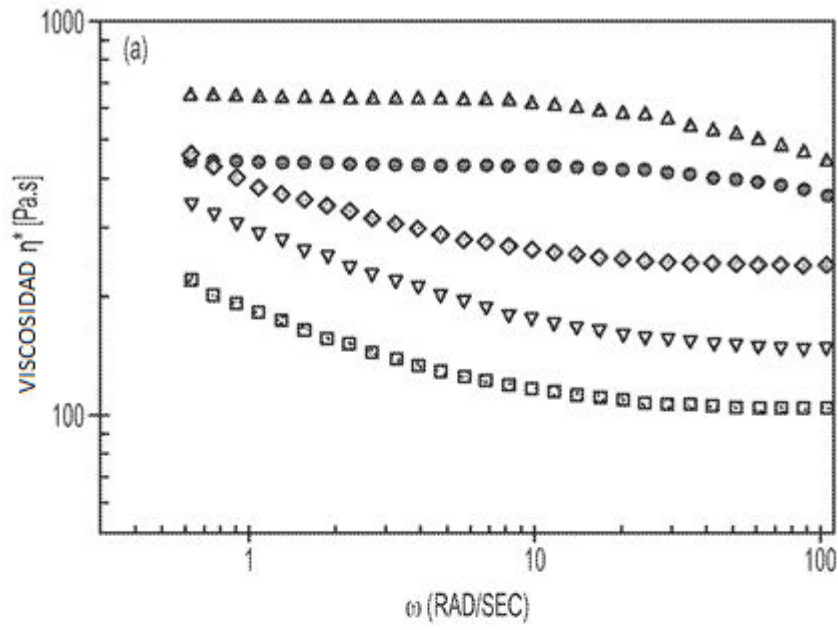


FIG. 18a

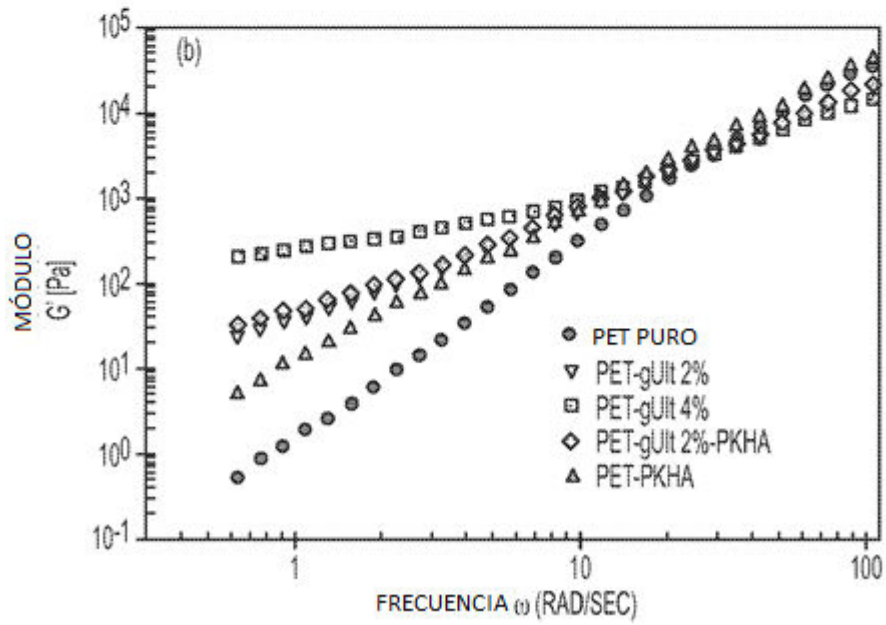


FIG. 18b

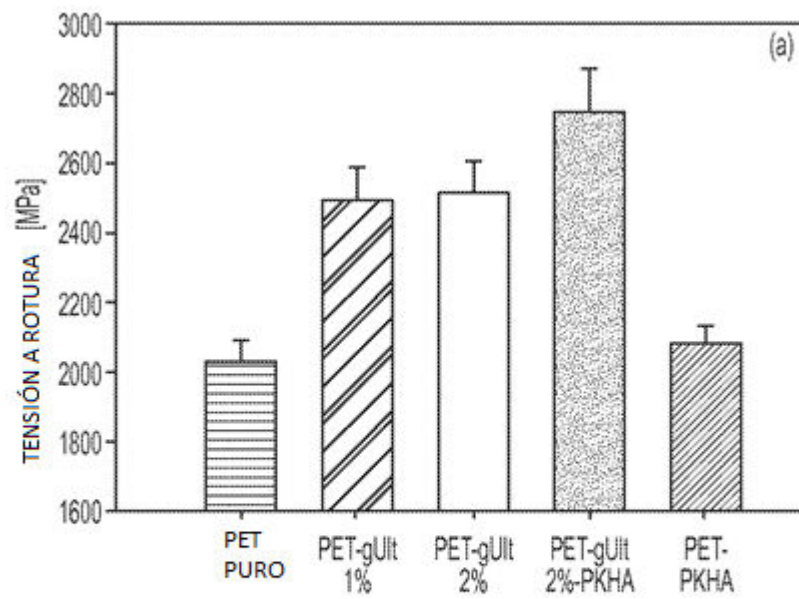


FIG. 19a

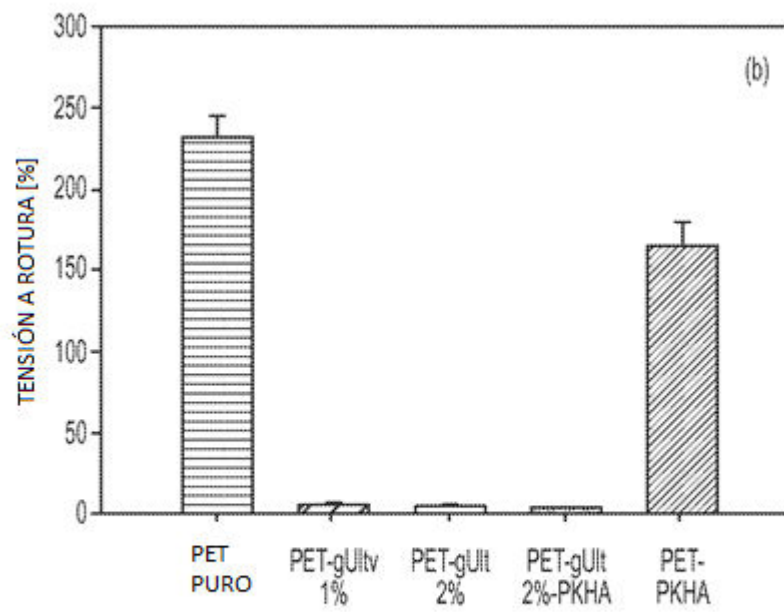


FIG. 19b

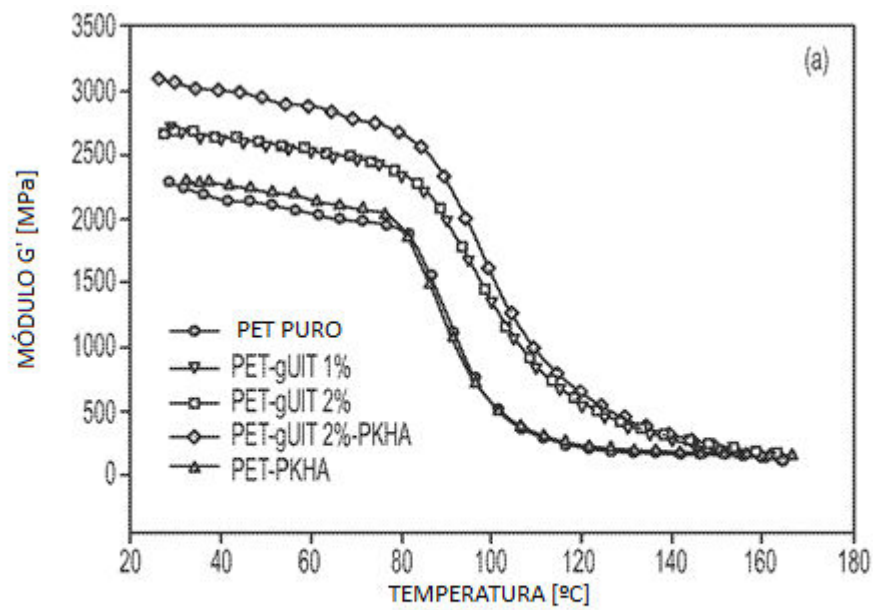


FIG. 20a

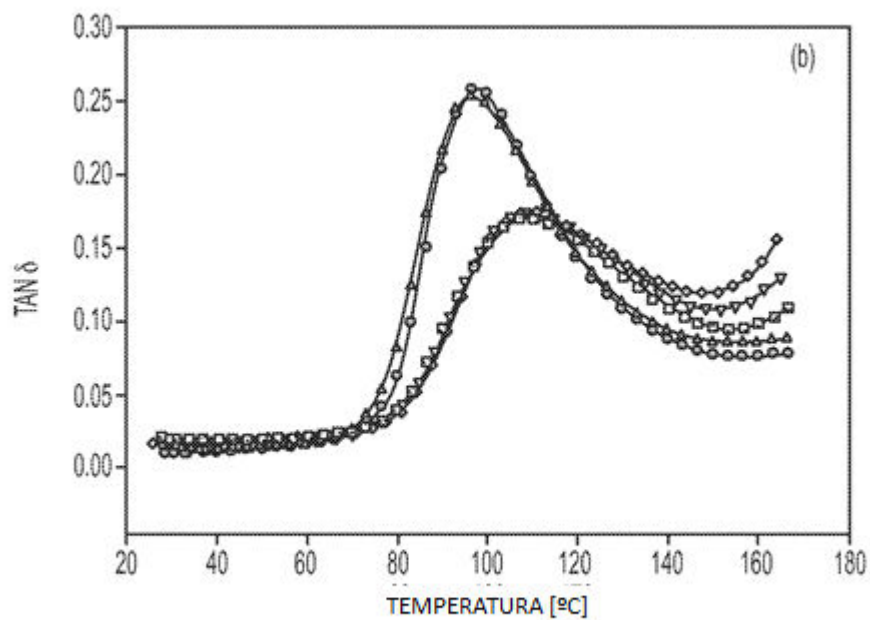


FIG. 20b

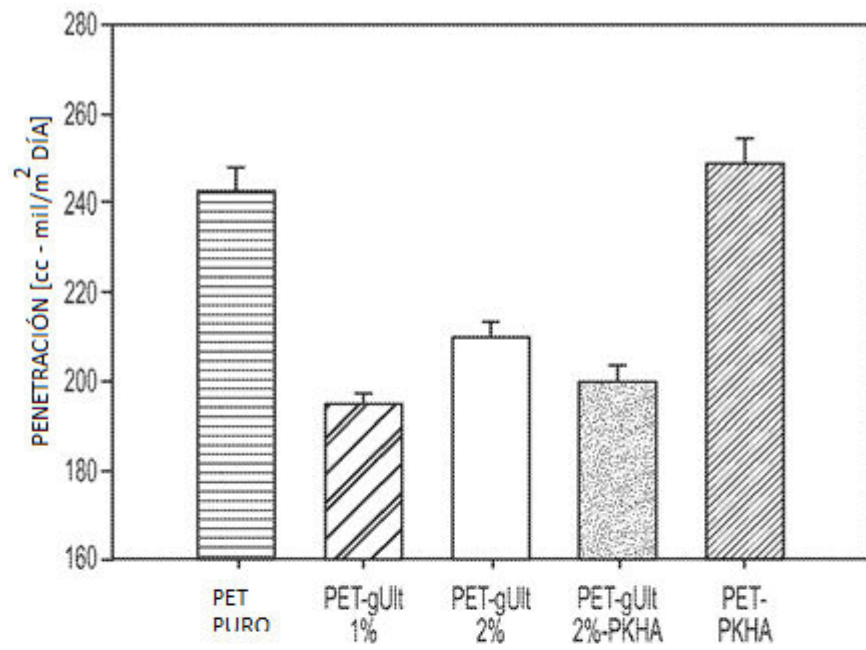


FIG. 21

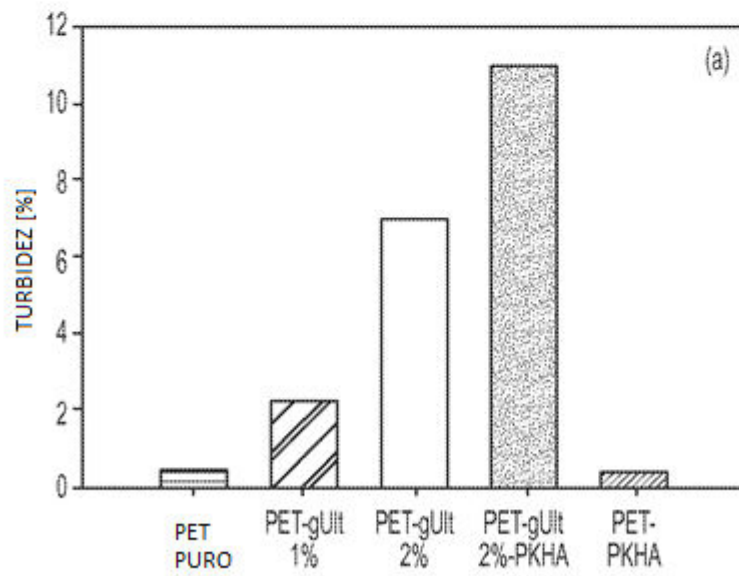


FIG. 22

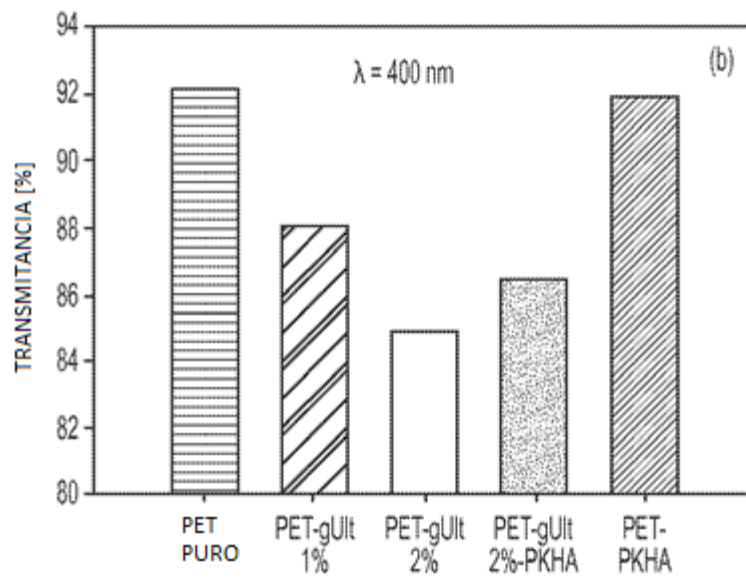


FIG. 22
CONTINUACIÓN

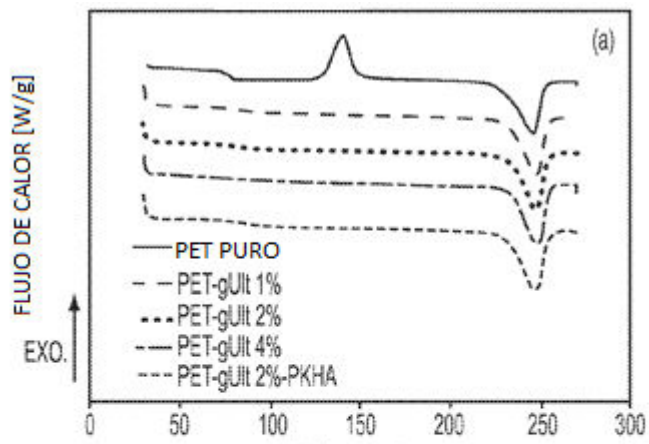


FIG. 23a

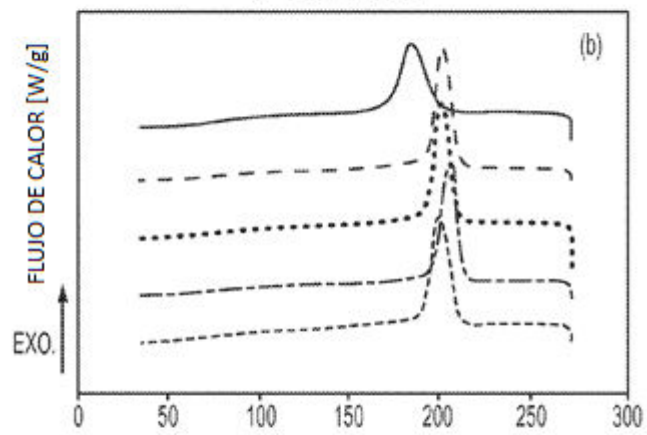


FIG. 23b

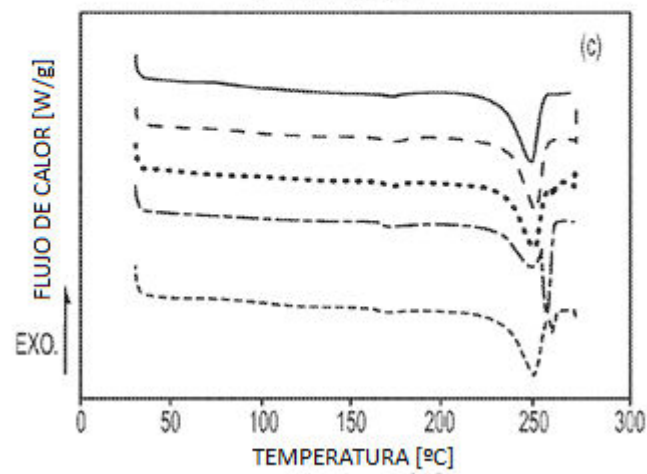


FIG. 23c