



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 707**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05774844 .4**

86 Fecha de presentación : **11.08.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1776418**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

54 Título: **Mezcla polimérica a base de polímeros incompatibles.**

30 Prioridad: **13.08.2004 DE 10 2004 039 451**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

73 Titular/es: **Putsch GmbH**
Wiesbadener Strasse 13
90427 Nürnberg, DE

72 Inventor/es: **Putsch, Peter**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Mezcla polimérica a base de polímeros incompatibles.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla polimérica de polipropileno con una proporción, referida en cada caso al peso de la mezcla polimérica, de 40 a 80% en peso de un polipropileno y/o un copolímero de polipropileno, y una proporción de 10 a 30% en peso de al menos otro polímero no compatible con el polipropileno y/o con el copolímero de polipropileno, así como a una mezcla polimérica como la que se puede obtener con este procedimiento. Además, la invención se refiere a un cuerpo moldeado preparado a partir de la mezcla
10 polimérica.

Los materiales sintéticos se pueden elaborar fácilmente y su moldeado no está sometido prácticamente a ninguna limitación. Poseen un peso bajo y en cuanto a sus propiedades se pueden variar dentro de amplios márgenes. Por la combinación de polímeros conocidos y valorados se obtienen materiales de nuevo tipo, que presentan cuadros de
15 propiedades nuevas y aprovechables, como las que se caracterizan, por ejemplo, por la mejora del comportamiento de la resistencia al choque, el establecimiento de particulares estructuras morfológicas o el enlazamiento de fases duras y blandas o elásticas. Lo problemático en la preparación de tales materiales es que frecuentemente los polímeros no son compatibles entre sí. Entonces, los materiales no son homogéneos, sino que presentan varias fases yuxtapuestas. En este caso, la dificultad consiste en mezclar los polímeros de tal manera que se obtenga un material estable. Así, algunos polímeros no se pueden elaborar para formar mezclas. A pesar de la mezcladura aparece relativamente pronto una separación de fases, de modo que después de la solidificación del material fundido no se obtiene una mezcla íntima con una estructura macroscópica homogénea, sino que surgen en cada caso zonas más extensas, en las cuales sólo uno de los polímeros está contenido en una forma ampliamente homogénea. Entre las zonas de diferentes polímeros generalmente no existe cohesión suficiente alguna, de manera que éstas se pueden separar fácilmente unas de otras, y una pieza moldeada formada por esta mezcla polimérica no presenta propiedades mecánicas homogéneas algunas. Generalmente, después de la mezcladura de los polímeros el material fundido no se elabora inmediatamente a la pieza moldeada deseada, sino que se prepara primero un granulado que se puede transportar y almacenar fácilmente. En el caso de una nueva fusión para su elaboración, por ejemplo por fundición inyectada, tampoco debe aparecer ninguna separación de las fases de los polímeros.
25

En la industria del automóvil se utilizan materiales sintéticos, por ejemplo para el revestimiento del interior del automóvil. En este caso, la superficie del revestimiento incluso después de varios años de uso no debe presentar ninguna o sólo escasas huellas de desgaste. Por lo tanto, especialmente en el caso de superficies lisas se exige una elevada resistencia a los arañazos de la superficie. Una posible mezcla polimérica para la preparación de este tipo de revestimientos se podría componer de poliestireno y polipropileno. El polipropileno confiere al cuerpo moldeado una cierta elasticidad, mientras que el poliestireno posibilita la preparación de superficies con gran resistencia a los arañazos. Sin embargo, hasta ahora no se pueden conseguir comercialmente mezclas poliméricas a base de polipropileno y poliestireno. Si a partir de un granulado de polipropileno y un granulado de poliestireno se prepara un material de la manera habitual, por ejemplo por mezcladura en una extrusora, entonces los dos polímeros no se mezclan y después de enfriar se separan de nuevo, una de otra, las fases poliméricas. Si se intenta preparar una pieza moldeada a partir de una mezcla polimérica de este tipo, se reúne la fase de poliestireno en la parte exterior de la pieza moldeada, sobre la fase de polipropileno y, después de enfriar, la fase de poliestireno se puede separar del núcleo formado por polipropileno, igual que una película.
30

Para poder preparar mezclas estables de polipropileno/poliestireno (PP/PS) ya se han llevado a cabo ensayos, en los cuales se añadieron a mezclas de PP/PS silicatos de aluminio modificados orgánicamente. Así, Y. Changjiang, X. Song, M. Hailin y J. Demin (China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26 (1):42) informan sobre la adición de híbridos de copolímeros dibloque de estireno-etileno/propileno (SEP) y montmorillonita modificada a mezclas de PP/PS. Las mezclas utilizadas para los ensayos contenían polipropileno y poliestireno en la relación 20/80. Se encontró, que la resistencia a la tracción y la resistencia al choque de las mezclas aumentaba con contenido creciente de SEP. La resistencia a la tracción alcanza un máximo con una proporción de 5% en peso de SEP y desciende de nuevo al ir aumentando la proporción. Esto se explica por el hecho de que sólo una limitada proporción de SEP, que actúa como mediador, alcanza la superficie límite entre los dos polímeros y que el resto de SEP se dispone en forma de micelas en el volumen de los polímeros. En referencia a la cantidad de montmorillonita añadida se encontró, que la resistencia a la tracción y la resistencia al choque aumentaban primeramente al ir aumentando la proporción de montmorillonita, y en el caso de una proporción en peso en el intervalo de 2 a 3% en peso alcanza un máximo, para volver a descender después al ir aumentando la proporción. Para estos ensayos se utilizó una mezcla polimérica PP/PS/SEP = 20/80/5. La proporción en peso de la montmorillonita fue variada en un intervalo de 0 a aproximadamente 7% en peso.
35

Y. Liu, G. Baohua y Z. Zengmin (China Plastics, tomo 16, nº 2; febrero 2002) informan sobre la preparación de nano-materiales compuestos de polipropileno/poliestireno/montmorillonita. Por un procedimiento especial se puede intercalar la montmorillonita y después, a nivel nanométrico, distribuirla en el material polimérico. Para los ensayos se utilizó una montmorillonita que había sido modificada por intercalado con ácido 6-aminocaproico, caprolactama o bromuro de cetiltrimetilamonio. En una primera etapa se prepara un material compuesto de poliestireno/montmorillonita. Para ello, la montmorillonita modificada orgánicamente se disuelve primero en agua desionizada y, después de la adición de un iniciador, se le añade gota a gota estireno, para llevar a cabo una polimerización en emulsión. El material compuesto de poliestireno/montmorillonita se separa después por filtración y se seca. A continuación, el material se
40

amasa durante diez horas con polipropileno a una temperatura de 230°C para dar un material seco. Este material seco se moldea después por fundición inyectada a piezas de muestra. Los autores informan sobre un estudio de la separación de estratos de la montmorillonita en las diferentes etapas de preparación. Por la modificación orgánica de la montmorillonita ya tiene lugar un ensanchamiento de la separación de los estratos. Después de la polimerización en emulsión del estireno ha tenido lugar un nuevo ensanchamiento de la separación de los estratos. Esto se interpreta de manera que monómeros de estireno se han introducido entre los estratos de montmorillonita y que, a continuación, ha tenido lugar una polimerización. Las macromoléculas de poliestireno conducen a una ampliación más de la separación de los estratos. Investigaciones sobre el reparto de montmorillonita modificada orgánicamente en polipropileno ya polimerizado no muestran ningún ensanchamiento importante de la separación de estratos. Los autores parten del hecho de que la montmorillonita orgánicamente modificada aún presenta un cierto número de grupos hidroxilo en la superficie del estrato de silicato, de tal modo que entre los grupos hidroxilo fuertemente polares y las moléculas de polipropileno no polares existe un fuerte efecto de rechazo. Si el compuesto formado por poliestireno y montmorillonita se añade al polipropileno, tiene lugar una separación de los estratos de montmorillonita, de manera que a nivel nanométrico se hace realidad una distribución de la montmorillonita. Las investigaciones con microscopio electrónico de transmisión (TEM) muestran que los estratos de montmorillonita se han separado en dimensiones nanométricas. Del artículo no se puede deducir en qué proporción están contenidos polipropileno y poliestireno en la mezcla acabada y a cuánto asciende la proporción de la montmorillonita. Sin embargo, el espectro de difracción de rayos X que se muestra en el artículo no indica proporción alguna de una fase cristalina de polipropileno. Esto ratifica que, también aquí, como en el artículo de Y. Changjiang *et al.* antes citado, el polipropileno se presenta como fase secundaria, es decir, que sólo forma una pequeña parte del material. El procedimiento de preparación es complejo por la polimerización en emulsión del estireno en presencia de la montmorillonita orgánicamente modificada. Puesto que la preparación de estos composites tiene lugar bajo una fuerte presión de costes, este procedimiento es poco ventajoso para su aplicación industrial.

Q. Zhang, H. Yang y Q. Fu (Polymer 45 (2004) 1913-1922) informan sobre ensayos para compatibilizar mezclas de PP/PS por adición de nanopartículas de SiO₂. Por adición de nanopartículas de SiO₂ se pudo observar en el caso de cortos tiempos de mezcladura una disminución drástica del tamaño de los microdominios formados por poliestireno con una distribución de tamaños muy homogénea. Sin embargo, si se prolongaban los tiempos de mezcladura, se observó un incremento del tamaño de los microdominios formados por poliestireno. La adición de nanopartículas de SiO₂ condujo a un claro incremento de la viscosidad de la mezcla fundida de PP/PS. Las nanopartículas de SiO₂ fueron modificadas con octametilclotetraoxisilano para obtener una superficie con propiedades hidrófugas. Los ensayos se llevaron a cabo con una mezcla polimérica que contenía PP y PS en una relación 70:30. La mezcladura de los componentes tuvo lugar en una extrusora de doble husillo de funcionamiento en el mismo sentido, con una relación L/D del husillo de 32 y un diámetro de 25 mm en un tiempo de mezcladura inferior a 3 minutos. Los cordones extruidos se enfriaron bruscamente en agua y se cortaron en forma de gránulos (pelets). A partir de los gránulos se prepararon probetas por fundición inyectada.

Y. Wang, Q. Zhang y Q. Fu (Macromol. Rapid Commun. 2003, 24, 231-235) examinaron las propiedades de una montmorillonita orgánicamente modificada como mediadora en la mezcla de polipropileno/poliestireno. Para las experiencias se utilizó una montmorillonita que había sido modificada con bromuro de dioctadecildimetilamonio. Una mezcla de PP/PS con una relación PP/PS de 70 : 30 se combinó con diferentes proporciones de la montmorillonita orgánicamente modificada y se mezcló a una temperatura de 190°C. Sin adición del mediador se forman en la mezcla dominios de estireno con un tamaño de aproximadamente 3-4 µm, no estando distribuidos los dominios homogéneamente en el volumen de la mezcla. Al añadir 2% en peso de montmorillonita modificada orgánicamente se reduce el diámetro de los dominios de poliestireno hasta aproximadamente 2-3 µm. Si se incrementa la proporción de montmorillonita modificada orgánicamente a 5 hasta 10% en peso, se sigue reduciendo el diámetro de los dominios de poliestireno hasta valores de aproximadamente 0,5-1 µm. En el caso de una proporción del 30% en peso se sigue reduciendo el tamaño de los dominios de poliestireno hasta valores de aproximadamente 0,3-0,5 µm, alcanzándose una distribución muy estrecha de tamaños.

Hasta ahora, en la industria del automóvil no se dispone aún de mezclas de polipropileno/poliestireno que presenten, por ejemplo, una superficie satisfactoria, de modo que se pudiera utilizar también en zonas visibles, por ejemplo en la zona del salpicadero. Por ello, se desvió la atención a otras mezclas poliméricas. Así, se utiliza, por ejemplo, polipropileno que se ha rellenado con una elevada proporción de talco. Sin embargo, las superficies de estos revestimientos no presentan todavía una satisfactoria resistencia a los arañazos. También, en el caso de esfuerzos mecánicos aparece rotura blanca.

La invención se fundamentaba por lo tanto como primera misión, en poner a disposición un procedimiento para la preparación de mezclas poliméricas de polipropileno, que por un lado sea realizable con costes favorables y, por otro lado, de lugar a mezclas que, aún después de su elaboración ulterior, no manifiesten ninguna separación de fases de los componentes del polímero, de modo que se puedan preparar piezas moldeadas con propiedades valiosas.

Esta misión se resuelve con un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Perfeccionamientos ulteriores del procedimiento son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

Sorprendentemente se encontró, que al mezclar un polipropileno y/o un copolímero de polipropileno con al menos otro polímero, que es incompatible con el polipropileno y/o copolímero de polipropileno, se puede obtener una mezcla polimérica estable de polipropileno, si el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno, así como el otro polímero

se funden, y los materiales fundidos, bajo condiciones de elevada cizalladura y adición de una sustancia de relleno de nanocomposites, modificada orgánicamente, se mezclan intensamente, siendo la sustancia de relleno de nanocomposite un silicato de aluminio estratificado, el cual está modificado con al menos un agente orgánico de modificación, seleccionado del grupo formado por compuestos de amonio, compuestos de sulfonio y compuestos de fosfonio, los cuales llevan al menos una larga cadena de carbonos con 12 a 22 átomos de carbono, así como al menos un aditivo, seleccionado del grupo formado por ácidos grasos y derivados de ácidos grasos, así como componentes orgánicos no aniónicos que contienen al menos un radical alifático o cíclico con 6 a 32 átomos de carbono.

La proporción de polipropileno y/o copolímero de polipropileno referida a la masa total de la mezcla polimérica es 40 a 80% en peso. La proporción de al menos el otro polímero se elige en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso, preferentemente 10 a 25% en peso.

En el caso del procedimiento conforme a la invención se obtiene una mezcla polimérica, que comprende una fase continua de polipropileno y/o de copolímero de polipropileno, en la cual están distribuidos microdominios de al menos otro polímero incompatible con el polipropileno y/o con el copolímero de polipropileno. Los microdominios están distribuidos homogéneamente en la fase continua y forman una estructura estable, de tal forma que tampoco después de una nueva fusión de la mezcla polimérica de polipropileno se observa ninguna coalescencia esencial de los microdominios. Por consiguiente, las mezclas poliméricas de polipropileno obtenidas con el procedimiento conforme a la invención se pueden elaborar, por ejemplo, por fundición inyectada, a cuerpos moldeados que presentan propiedades macroscópicamente homogéneas. Los cuerpos moldeados obtenidos a partir de una mezcla polimérica de esta clase presentan también una superficie de sorprendente elevada resistencia a los arañazos.

La mezcladura de cada una de las partes componentes se puede llevar a cabo de forma arbitraria. Así, es posible mezclar en seco, en forma de polvo, el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno y al menos el otro polímero incompatible con el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno, cada uno en forma de granulado, así como la sustancia de relleno de nanocomposite modificada orgánicamente y fundirlos después conjuntamente, y entremezclarlos. Pero también es posible en primer lugar unir en un material compuesto el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno o al menos el otro polímero, con la sustancia de relleno de nanocomposite. Después, este material compuesto se puede elaborar o bien directamente como un material fundido o transformarlo en primer lugar en un granulado, que después de una nueva fusión se mezcla fundido con el otro polímero correspondiente. Pero también es posible añadir directamente al material fundido la sustancia de relleno de nanocomposite antes o también después de la mezcladura de los materiales fundidos de polipropileno y/o de copolímero de polipropileno y del al menos otro polímero. La mezcladura con la sustancia de relleno de nanocomposite tiene lugar en cada caso directamente con el polímero, de forma que no es necesaria una polimerización en presencia de la sustancia de relleno de nanocomposite para distribuir la sustancia de relleno de nanocomposite en el polímero.

La mezcladura de los componentes poliméricos se lleva a cabo en condiciones de alta cizalladura. Bajo las condiciones de alta cizalladura se fragmenta la fase formada por el otro polímero incompatible con el propileno y/o el copolímero de polipropileno, de modo que se forman microdominios. Además, bajo estas condiciones tiene lugar una exfoliación prácticamente total de la sustancia de relleno de nanocomposite. Se supone que las láminas formadas en la exfoliación de cada uno de los estratos de la sustancia de relleno de nanocomposite provocan una estabilización de los microdominios, actuando las láminas del nanocomposite modificadas orgánicamente como mediadores entre los polímeros de por sí incompatibles, de modo que se reprime de forma efectiva una coalescencia de los microdominios formados a partir del otro polímero.

Después de la mezcladura conforme a la invención de polipropileno y/o de un copolímero de polipropileno con al menos el otro polímero incompatible con el propileno y/o el copolímero de polipropileno, la mezcla se granula de un modo habitual, por ejemplo enfriándola bruscamente en agua o cortando en forma de gránulos un cordón del material polimérico fundido.

La formación de una fase mixta estable con una fase continua de polipropileno y/o de un copolímero de polipropileno, en la cual se encuentran dispuestos microdominios de al menos otro polímero incompatible con el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno, se atribuye al efecto mediador de la sustancia de relleno de nanocomposite modificada orgánicamente. Por una sustancia de relleno de nanocomposite modificada orgánicamente se entiende en este caso un silicato de aluminio estratificado, que fue sometido a una modificación especial con al menos un agente modificante y al menos un aditivo. La preparación de la sustancia de relleno de nanocomposite modificada orgánicamente, utilizada en el procedimiento conforme a la invención, tiene lugar en este caso según un procedimiento determinado, en el cual en primer lugar se modifica una arcilla bruta con un agente modificante, de modo que se obtiene un material de arcilla organófilo. Este material de arcilla organófilo se modifica después en otra etapa con un aditivo. De este modo se obtiene un material de arcilla organófilo modificado, la sustancia de relleno de nanocomposite utilizada en el procedimiento conforme a la invención, la cual al ser introducida en la elaboración de una composición polimérica se puede exfoliar de manera claramente más sencilla y completa. La proporción de agregados que están formados por múltiples laminillas se puede restringir claramente. Esto se puede reconocer, por ejemplo, en fotografías por microscopio electrónico. El procedimiento para la preparación de la sustancia de relleno de nanocomposite se describe en el documento PCT/EP2004/006397 el cual reclama la prioridad al documento DE 103 26 977.

En particular, se obtiene en primer lugar un material de arcilla organófilo. La obtención del material de arcilla organófilo se puede llevar a cabo de forma en sí arbitraria. Preferentemente, el material de arcilla organófilo se ob-

tiene preparando en primer lugar una suspensión acuosa de una arcilla bruta y después tratando ésta con un agente de modificación orgánico. Como arcillas brutas se pueden utilizar los habituales silicatos estratificados expansibles. Estos se pueden obtener a partir de fuentes naturales o sintéticamente. Especialmente adecuadas son las esmectitas como, por ejemplo, montmorillonita, hectorita, saponita y beidellita. También se pueden utilizar bentonitas. Debido a la mejor capacidad expansiva las arcillas brutas se emplean preferentemente en su forma sódica. Como agentes de modificación orgánicos se utilizan agentes orgánicos catiónicos tales como, por ejemplo, compuestos de amonio que tienen al menos una larga cadena de átomos de carbono, que comprenda, por ejemplo 12 a 22 átomos de carbono. Preferentemente, el compuesto de amonio comprende dos cadenas de carbono largas. Las cadenas de carbono pueden ser iguales o distintas así como lineales o ramificadas. Ejemplos de cadenas de carbono adecuadas son los grupos laurilo, estearilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo y hexadecilo. Ejemplos de cadenas de carbono largas y ramificadas son el grupo 12-metilestearilo o el grupo 12-etilestearilo. Una cadena de carbono especialmente preferida es el grupo estearilo. Las demás valencias del átomo de nitrógeno están saturadas preferentemente por cadenas de carbono más cortas, que pueden comprender de 1 a 22 átomos de carbono. De manera especialmente preferida, las restantes valencias del nitrógeno se saturan con grupos metilo. Pero también es posible que las valencias libres se saturan con átomos de hidrógeno. Las cadenas de carbono unidas al nitrógeno pueden ser saturadas o insaturadas y, por ejemplo, pueden comprender también grupos aromáticos. De este modo, el compuesto de amonio, junto a las largas cadenas de átomos de carbono, puede portar también, por ejemplo grupos bencilo. Los compuestos de amonio se pueden utilizar, por ejemplo, en forma de cloruros. Para la obtención del material de arcilla organófilo, junto a los compuestos de amonio también se pueden utilizar, por ejemplo, los compuestos análogos de fosfonio y sulfonio. Como material de partida son especialmente preferidas las arcillas organófilas que estén modificadas con compuestos de amonio.

El material de arcilla organófilo se modifica con ayuda de un aditivo. Como aditivos para la modificación del material de arcilla organófilo se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos:

Ácidos grasos o derivados de los ácidos grasos, que se eligen preferentemente a partir de los ácidos grasos con 10-13 átomos de carbono. Aquí se mencionan en particular ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido caproico y aceite de ricino.

Los derivados de ácido graso comprenden, por ejemplo, derivados hidrogenados, derivados alcohólicos, derivados amínicos o mezclas de ellos. Estos derivados se pueden elegir, además, a partir del grupo de ácidos grasos poliméricos, de cetoácidos grasos, de alquiloxazolininas de ácido graso y de alquilbisoxazolininas de ácido graso, o de sus mezclas. En el caso de los ácidos grasos insaturados hay que mencionar en particular los hidroxiácidos grasos mono- o poli-insaturados.

Por otra parte, se pueden utilizar componentes orgánicos aniónicos que presenten al menos un radical alifático o cíclico con 6-32 átomos de carbono, preferentemente 8-22 átomos de carbono, en particular 10-18 átomos de carbono. Especialmente preferidos son componentes orgánicos aniónicos de una de las clases de sustancias mencionadas a continuación:

1. Alcoholes grasos saturados o insaturados, incluidos tanto alcoholes primarios como secundarios, en especial con radicales C_6-C_{22} ;
2. Aldehídos grasos, cetonas grasas;
3. Poliglicoléteres de alcoholes grasos;
4. Aminas grasas;
5. Esteres de mono-, di- y tri-glicéridos;
6. Alcanolamidas de ácidos grasos
7. Amidas de ácidos grasos;
8. Esteres alquílicos de ácidos grasos;
9. Glucamidas de ácidos grasos;
10. Esteres de ácidos dicarboxílicos;
11. Ceras;
12. Jabones de ácidos grasos insolubles en agua (entre ellos se han de entender sales de ácidos carboxílicos de cadena larga con metales bivalentes);
13. Ceras de Montana (entre ellas se han de entender ceras con una longitud de cadena de $C_{26}-C_{32}$);

14. Parafinas y ceras PE.

Particularmente preferidos son alcoholes grasos, amidas grasas, ésteres de triglicéridos, alquíésteres de ácidos grasos y ceras.

Además, se pueden utilizar componentes de siloxanos, entre los cuales hay que entender siloxanos oligómeros o polímeros o derivados de siloxanos según las directrices de IUPAC. En este caso, los derivados de siloxano son preferentemente aquellos, en los cuales al menos uno de los grupos laterales CH_3 en el átomo de Si se ha reemplazado por otro grupo funcional. Particularmente preferidos son, sin limitación, oligoalquilsiloxanos, polidialquilarilsiloxanos, polidiarilsiloxanos, o una mezcla de ellos, siendo particularmente preferidos los citados derivados de siloxano que fueron funcionalizados con al menos un grupo reactivo.

La mezcla de arcilla organófila y aditivo se lleva a cabo sin adición de agua ni de ningún otro disolvente. El material de arcilla organófila presenta preferentemente un contenido de humedad, respectivamente contenido de disolvente, muy bajo, de modo que al mezclar no se formen grumos o, respectivamente no pueda llevarse a cabo ninguna deformación plástica, como es necesaria, por ejemplo en la extrusión. Preferentemente, el material de arcilla organófila presenta un contenido en humedad o, respectivamente, en disolvente de menos de 10% en peso, en particular de menos de 5% en peso. El aditivo se añade en forma de sustancia. Eventualmente el aditivo se puede fundir antes de su adición.

El material de arcilla organófila se adiciona en forma de un polvo a una mezcladora de alta cizalladura. El material de arcilla organófila se muele para ello a un tamaño de grano pequeño. Preferentemente, el tamaño medio de partículas (valor D_{50}) se encuentra por debajo de $50\ \mu\text{m}$, preferentemente por debajo de un valor D_{50} de $30\ \mu\text{m}$ y, en particular, por debajo de $8\ \mu\text{m}$. El tamaño medio de partículas se puede determinar por refracción de rayos láser. El peso específico a granel del material de arcilla organófila es preferentemente menor a $300\ \text{g/l}$ y en particular se elige preferentemente en el intervalo de 150 a $250\ \text{g/l}$. El peso específico a granel se puede determinar pesando en primer lugar un cilindro vacío, graduado, de $1000\ \text{ml}$ de contenido, cortado por la graduación de $1000\ \text{ml}$. A continuación, de un tirón se llena con polvo, de tal modo que por encima del borde superior se forme un cono de vertido. Este cono de vertido se retira enrasando y el cilindro graduado lleno se pesa de nuevo. La diferencia indica entonces el peso específico a granel.

La mezcla de material de arcilla organófila y del aditivo se lleva a cabo en una mezcladora de alta cizalladura. Por mezcladora de alta cizalladura se entiende en este caso una mezcladora en la cual los componentes de la mezcla se entremezclan bajo una elevada acción de cizalladura, sin que en este caso tenga lugar un aumento esencial de densidad o compactación. Durante la mezcla de material de arcilla organófila y aditivo mantiene por consiguiente la forma de un polvo suelto. Por lo tanto, después de la mezcla se obtiene inmediatamente un polvo que se puede introducir por elaboración en la composición polimérica. Por lo tanto no es necesario moler de nuevo el material de arcilla organófila modificado.

Durante la mezcla, tiene lugar una intensiva turbulencia de los componentes bajo un elevado aporte de energía. Al mismo tiempo, durante la intensa entremezcladura se observa un aumento de la temperatura de la mezcla. Al comienzo del proceso de mezcla tiene lugar un consumo de corriente por parte de la mezcladora que permanece aproximadamente constante. Después de que el proceso de mezcla haya progresado más, aumenta el consumo de corriente de la mezcladora y, con ello, también el aporte de energía a la mezcla. El polvo comienza a aglomerarse. Además, aumenta el peso específico a granel del polvo. El proceso de mezcla se controla preferentemente de tal modo, que el elevado aporte de energía provocado por la intensa entremezcladura lleve la mezcla de material de arcilla organófila y aditivo, durante unos pocos minutos de por ejemplo 6 a 8 minutos, a una temperatura, en la cual el consumo de corriente por parte de la mezcladora no ascienda linealmente. El proceso de mezcla sólo se interrumpe después de que en la mezcladora se haya observado por algún tiempo un elevado consumo de corriente. Después de sobrepasar el tiempo óptimo de mezcla, se eleva significativamente el consumo de corriente. Esto representa un criterio para interrumpir el proceso de mezcla.

Se supone, que por la intensa entremezcladura a temperatura más elevada se crean constantemente nuevas superficies en el material de arcilla organófila, que entran en contacto con el aditivo. Tiene lugar entonces un recubrimiento de la superficie del material de arcilla organófila con el aditivo. El aditivo presumiblemente se introduce en parte, por la elaboración, en los espacios entre las láminas vecinas. Se provoca un cambio de la porosidad del material de arcilla organófila, así como un cambio de las fuerzas capilares. Esto mejora claramente la capacidad de deslaminación del material de arcilla organófila modificado en el polímero. Junto con la deslaminación mejorada se observa también una capacidad de fluencia mejorada del material de arcilla organófila modificado y una mejor capacidad de dosificación en el proceso de extrusión.

Preferentemente, la mezcla intensiva de material de arcilla organófila y aditivo se lleva a cabo a temperatura más elevada. Como ya se mencionó antes, el alto aporte de energía que tiene lugar en la mezcla intensiva provoca un calentamiento de la mezcla, observándose después de un periodo de mezcla inicial un aumento no lineal del consumo de energía por parte de la mezcladora.

ES 2 304 707 T3

Preferentemente, el aporte de energía a la mezcla tiene lugar no sólo por la mezcladora, sino que la mezcla se calienta adicionalmente. Para ello, la mezcla se calienta homogéneamente, por ejemplo con ayuda de una camisa calefactora. Para el calentamiento se puede elegir, por ejemplo, un perfil lineal de calor. El calentamiento se prolonga preferentemente hasta que un incremento no lineal del consumo de energía de la mezcladora señale la reacción entre material de arcilla organófilo y aditivo.

La temperatura hasta la cual se calienta la mezcla formada por material de arcilla organófilo y aditivo, se elige preferentemente por encima del punto de fusión del, al menos un, aditivo. Siempre que en la mezcla esté presente más de un aditivo, se elige la temperatura de tal forma que se encuentre por encima del punto de fusión del aditivo que funde a mayor temperatura.

Preferentemente, la temperatura de la mezcla se eleva durante la mezcladura intensiva. Como ya se explicó anteriormente, la temperatura de la mezcla se puede aumentar primero con ayuda de un aporte de calor adicional, hasta que el aumento de consumo de energía de la mezcladora indique una reacción entre material de arcilla organófilo y aditivo. También después de que se alcance este punto en la mezcladura de material de arcilla organófilo y aditivo, preferentemente se continúa aumentando la temperatura. En este caso, el aumento de temperatura se puede llevar a cabo por el aporte de energía de la mezcladora o por un aporte de calor externo.

La mezcladura intensiva de material de arcilla organófilo y aditivo se lleva a cabo preferentemente en un intervalo de temperaturas de 20 a 200°C, en particular de 40 a 150°C.

Como ya se ha explicado, el peso específico a granel del material de arcilla organófilo aumenta durante la mezcladura intensiva. Preferentemente, en la mezcladura intensiva se consigue un aumento del peso específico a granel de al menos 20%, preferentemente al menos de 40%, en particular 60%, con especial preferencia 80% y, de modo muy preferido al menos 100%, referido al peso específico a granel del material de arcilla organófilo, en polvo, añadido.

Los componentes de la mezcla, material de arcilla organófilo y aditivo, se mezclan entre sí bajo elevado aporte de energía. El aporte de energía se puede determinar por el consumo de energía de la mezcladora, es decir de la energía eléctrica consumida en la mezcladura intensiva, el cual se puede referir entonces al volumen de la mezcla. Durante la mezcladura intensiva tiene lugar un aporte de energía de al menos 300 kW/m³.

La mezcladura intensiva se prolonga preferentemente hasta que se alcance un incremento de aporte de energía, medido con ayuda del consumo de corriente del equipo de mezcladura de alta cizalladura, de al menos 10%, preferentemente al menos 20%.

Como ya se explicó, después de un periodo de inducción se observa un incremento no lineal del aporte de energía del equipo de mezcladura. Preferentemente se continúa la mezcladura intensiva hasta que el incremento de aporte de energía al final de la mezcladura intensiva, medido con ayuda del consumo de energía del equipo de mezcladura de alta cizalladura, se encuentre en la zona entre 10 y 50%, en particular entre 20 y 30%, partiendo del consumo de energía del equipo de agitación de alta cizalladura al comienzo de la mezcladura intensiva.

En particular, la mezcladura intensiva se lleva a cabo al menos hasta que el consumo de corriente del equipo de mezcladura aumente, en el espacio de un minuto, como mínimo un 20%.

Siempre que el aumento del consumo de energía arriba mencionado no se consiga durante un espacio de tiempo total de mezcladura intensiva de aproximadamente 5 minutos, el equipo de mezcladura de alta cizalladura utilizado, preferentemente se calentará adicionalmente.

Durante la mezcladura intensiva el material de arcilla organófilo utilizado mantiene la forma de polvo. Por el intenso arremolinamiento de las partículas el material de arcilla organófilo reacciona con el aditivo y se recubre de él. La intensidad del proceso de mezcladura, así como su duración se eligen en este caso de tal modo, que el tamaño de las partículas, medido como D₅₀, no se incremente más de 10% durante la mezcladura intensiva. Con especial preferencia, el tamaño de las partículas, medido como D₅₀, no aumenta o incluso disminuye. La variación del tamaño de partículas del material de arcilla organófilo modificado se refiere en cada caso al tamaño de partículas original, medido como D₅₀, del componente a) utilizado para la mezcladura intensiva. Preferentemente, el tamaño de partículas D₅₀ del material de arcilla organófilo modificado se encuentra en el intervalo de aproximadamente 20 a 5 µm.

Durante la mezcladura intensiva aumenta el peso específico a granel del material de arcilla organófilo. La mezcladura se interrumpe preferentemente cuando el peso específico a granel ha aumentado frente al peso específico a granel inicial del componente a) en como máximo 200%. Es decir, por la mezcladura intensiva el peso específico a granel del material de arcilla organófilo aumenta como máximo hasta tres veces el peso específico a granel del material de arcilla organófilo sin tratar. Preferentemente, el peso específico a granel del material de arcilla organófilo modificado se encuentra en el intervalo de 400 a 550 g/l.

El aditivo se añade al material de arcilla organófilo en estado de sustancia. Conforme a una forma de ejecución del procedimiento se utilizan en forma de polvo tanto el componente a) como el componente b). Los materiales sólidos pulverulentos de grano fino, al ser mezclados se comportan como un líquido. Se produce una formación de trombos, de modo que el producto se mueve intensivamente en dirección horizontal y vertical. El aporte intensivo de energía lleva

a un aumento de temperatura de la mezcla hasta un incremento no lineal del consumo de corriente de la mezcladora, resultando un aumento del peso específico a granel del polvo. Sin embargo, también se pueden emplear aditivos que sean líquidos a la temperatura ambiente. Éstos se añaden preferentemente al material de arcilla organófilo de modo que inmediatamente se produce una mezcladura intensiva, es decir que no lleva a una formación de grumos del material de arcilla organófilo. Preferentemente, el aditivo líquido se añade en las proximidades de un trombo que se forma al arremolinarse el material de arcilla organófilo. La mezcla de material de arcilla organófilo y aditivo es agitada en el equipo de mezcladura de manera que a velocidades periféricas de hasta 200 m/s se produce una formación de trombos. En el proceso de mezcladura se observa en el centro del recipiente de mezcladura la formación de un cono, es decir, durante el intensivo proceso de mezcladura la mezcla es atraída hacia el fondo del equipo de mezcladura en forma de un cono.

En la preparación de la sustancia de relleno de nanocomposite modificada orgánicamente el material de arcilla organófilo tanto antes como después de la modificación se encuentra en forma de un polvo. Preferentemente, el material de arcilla organófilo modificado obtenido, se sigue elaborando tal como se encuentra después de la mezcladura intensiva, y se incorpora al polímero por elaboración. De manera preferida, después de la mezcladura no se lleva a cabo, por separado, ninguna etapa de compactación o compresión para seguir elaborando del material de arcilla organófilo modificado.

Conforme a una forma de ejecución particularmente preferida, inmediatamente después de la mezcladura tiene lugar un enfriamiento de la mezcla. Para ello se enfría el material de arcilla organófilo modificado, preferentemente a temperaturas inferiores a aproximadamente 40°C, en particular inferiores a aproximadamente 30°C y, de modo particularmente preferido, de aproximadamente 20 a 40°C.

El enfriamiento tiene lugar preferentemente en un espacio de tiempo que aproximadamente corresponde a 1 a 3 veces el tiempo de duración de la mezcladura intensiva precedente.

El material de arcilla orgánico modificado, enfriado, (la sustancia de relleno de nanocomposite) se puede sacar entonces del equipo de mezcladura y empaquetar, por ejemplo, en paquetes adecuados hasta su posterior elaboración.

Preferentemente, el enfriamiento del material de arcilla organófilo modificado tiene lugar de forma activa por medio de un enfriamiento de la mezcla o, respectivamente, del equipo de mezcladura de alta cizalladura empleado para la mezcladura intensiva.

El enfriamiento del material de arcilla organófilo modificado tiene lugar preferentemente en una mezcladora refrigerable, aparte.

Durante el enfriamiento se puede continuar agitando la mezcla, en particular continuar la mezcladura intensivamente.

Como equipo de mezcladura de alta cizalladura se emplea preferentemente una mezcladora con calefacción y refrigeración o una combinación de mezcladora calefactora y una mezcladora refrigeradora. Las mezcladoras calefactoras o, respectivamente, refrigeradoras se pueden calentar independientemente una de otra, por ejemplo, con agua/vapor o aceite transportador de calor o eléctricamente con aire caliente/refrigeración por aire o por agua.

Para la preparación del material de arcilla organófilo es esencial someter a una intensa turbulencia el material de arcilla organófilo y el aditivo. Esto se tiene que tener presente en la selección del equipo de mezcladura. El equipo de mezcladura con gran efecto de cizalladura se selecciona preferentemente del grupo constituido por:

- a) mezcladora de álabes como, por ejemplo, mezcladoras de reja de arado (mezcladoras rápidas Lödige, mezcladoras rápidas Drais, mezcladoras de turbina MTI) con denominadas herramientas de corona simples o múltiples;
- b) mezcladoras de husillo, como por ejemplo mezcladoras de husillo que disponen de un husillo doble, que trabajan en el mismo sentido o en contracorriente, mezcladoras de husillo con segmentos, por ejemplo amasadoras coaxiales (co-amasadoras BUSS);
- c) mezcladoras de fluidos como, por ejemplo mezcladoras centrífugas, mezcladoras de fluidos, mecánicas o neumáticas, por ejemplo Thyssen, Henschel, Papienmeier o mezcladoras calefactadas MTI, entre otras.

Como equipo de mezcladura con alta cizalladura también se puede utilizar una mezcladora de fluidos mecánica que trabaje según el principio del lecho fluidizado.

Para la mezcladura intensiva se pueden utilizar también equipos de mezcladura de alta cizalladura, los cuales presentan herramientas de agitación y, preferentemente, al menos una chapa de deflexión. Las herramientas de agitación son preferentemente de aceros especiales, particularmente de aceros martensíticos, de RC40 y aceros de elevada dureza. Además, son preferentemente resistentes a la corrosión. Idealmente son cuchillas para fluidización, entre otras

blindadas con metal duro “Stellite K12” en todos los sitios relevantes por aporte por soldadura. La separación del limpiador de fondos al fondo de la mezcladora se ajusta preferentemente a una separación mínima definida por el material de salida, y las demás alas de fluidización y la herramienta en forma de cuerno se disponen de tal manera, que con las alas de fluidización, en el caso de un determinado grado de llenado de la mezcladora rápida, se puedan alcanzar de manera fiable las temperaturas requeridas.

Para garantizar de manera óptima la necesaria fluidización, se han instalado al menos 1, preferentemente 2 o más chapas de deflexión. Estas se disponen de tal manera que el material de arcilla organófilo modificado en su superficie se somete a una turbulencia óptima.

Una sustancia de relleno de nanocomposite orgánicamente modificada, de este tipo, se ofrece, por ejemplo, por Süd-Chemie AG, Munich, DE bajo el nombre comercial “Nanofil® SE 3000”.

En el procedimiento conforma a la invención la sustancia de relleno de nanocomposite orgánicamente modificada se añade preferentemente en una proporción de 0,5 a 10% en peso, preferentemente 0,5 a 5% en peso y, de modo especialmente preferido, 0,5 a 2% en peso, referida a la masa de la mezcla polimérica de polipropileno.

Como un componente polimérico de la mezcla polimérica se utiliza polipropileno y/o copolímero de polipropileno. Este polímero confiere a la mezcla polimérica una elevada resistencia al choque. Además, es económico, lo cual es preferido para aplicaciones a gran escala, por ejemplo para la producción de piezas moldeadas en la industria del automóvil. Como polipropileno y/o copolímeros de polipropileno, en sí se pueden utilizar todos los polímeros en los que esté contenido propileno como unidad monómera. En referencia al propileno, la proporción de unidades monómeras en el polímero es al menos de 50% en moles, preferentemente más de 80% en moles. Se entiende, que la proporción representa en cada caso un valor medio de los polímeros contenidos en la mezcla. Ejemplo de un copolímero de polipropileno adecuado son los copolímeros de propileno/etileno. Como polipropileno se puede utilizar tanto polipropileno sintáctico como también polipropileno isotáctico o atáctico. El índice de flujo de fusión (MFI) (melt flow index) de los polipropilenos utilizados y/o copolímeros de polipropileno se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 30 g/10 min, preferentemente 5 a 20 g/10 min y, de modo especialmente preferido, 8 a 12 g/10 min. El MFI se determina a 230°C y 2,16 kg, de forma correspondiente a la norma ISO 1133.

En la preparación de la mezcla polimérica conforme a la invención se emplea como otro componente al menos otro polímero incompatible con el polipropileno y/o copolímero de polipropileno. En el sentido de la invención, por polímero incompatible se entiende un polímero que esencialmente no se mezcla con el polipropileno y/o copolímero de polipropileno. Al fundir una mezcla de granulados del polipropileno y/o copolímero de polipropileno y de al menos otro polímero no tiene lugar mezcladura alguna. Si los dos tipos de polímeros se mezclan, se presentan uno junto a otro en fases separadas. Si este tipo de mezcla se mantiene en fusión durante un espacio de tiempo más prolongado, los dominios formados por respectivamente una clase de polímero, sufren una coalescencia, es decir tiene lugar una separación de fases. El material fundido de al menos el otro polímero flota sobre el material fundido del polipropileno y/o copolímero de polipropileno o viceversa.

Al menos el otro polímero se selecciona preferentemente del grupo de poliestireno (PS) y copolímeros de poliestireno. Los demás polímeros presentan preferentemente un MFI de 1 a 30 g/10 min, preferentemente 5 a 20 g/10 min y, de modo particularmente preferido, 8 a 12 g/10 min, medido a 230°C y 2,16 kg conforme a ISO 1133.

En el procedimiento conforme a la invención se utiliza preferentemente una mezcla de polipropileno y poliestireno y/o copolímeros de polipropileno y/o copolímeros de poliestireno.

Conforme a una forma de ejecución preferida, al material fundido se añade un copolímero en bloque como mediador, preferentemente en una proporción referida a la masa de la mezcla polimérica de 5 a 15% en peso. Se supone que estos polímeros en bloque se disponen en la superficie límite entre dos fases poliméricas provocando así una estabilización de los microdominios del otro polímero contenido en defecto en la mezcla polimérica. Copolímeros en bloque adecuados son, por ejemplo, copolímeros dibloque de estireno-etileno/propileno (SEP) o también copolímeros tribloque (SEPS) de estireno-etileno/propileno-estireno. Estos polímeros en bloque actúan como modificantes de la resistencia al choque. En el caso de la adición de SEP o SEPS se obtienen mezclas poliméricas, a partir de las cuales se pueden preparar cuerpos moldeados, cuya superficie presenta una elevada resistencia a los arañazos. Otros polímeros en bloque adecuados son copolímeros en bloque de etileno/propileno (EPM), copolímeros en bloque de etileno/propileno/dieno (EPDM), copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) o copolímeros en bloque de estireno-butadieno-goma (SBR).

Para la preparación de una mezcla polimérica de alto valor es esencial que tenga lugar una distribución intensiva de la fase formada por el otro polímero incompatible con el polipropileno y/o copolímero de polipropileno, de manera que el otro polímero forme microdominios en una fase continua formada por el polipropileno y/o copolímero de polipropileno. La mezcladura intensiva de las fases poliméricas tiene lugar por lo tanto bajo un elevado aporte de energía, efectuándose preferentemente la mezcladura intensiva de los materiales fundidos con un aporte de energía de 0,1 a 5 kWh/kg y, de modo especialmente preferido, 0,2 a 4 kWh/kg. El aporte de energía se consigue por la absorción de energía del aparato de mezcladura, que se ajusta en relación a la cantidad de polímero a elaborar.

La mezcla intensiva de los materiales fundidos tiene lugar preferentemente durante un tiempo de mezcla de al menos un minuto, preferentemente 1 a 15 minutos. El tiempo de mezcla se elige en este caso de tal manera que, por un lado tenga lugar una fragmentación lo más intensa posible de la fase formada por el otro polímero bajo la formación de microdominios y se consiga una distribución de los microdominios en la fase continua a ser posible homogénea y, por otro lado la carga térmica de los polímeros se mantenga lo más baja posible.

La mezcla intensiva de los materiales fundidos de polipropileno y/o copolímeros de polipropileno con al menos un polímero más, bajo elevado aporte de energía, tiene lugar preferentemente en una extrusora, especialmente en una extrusora de doble husillo que funcione en un mismo sentido. Este tipo de extrusoras posibilitan un gran aporte de energía en la mezcla formada por los dos materiales poliméricos fundidos y, por ello, un intensivo entremezclado de las dos fases poliméricas. La mezcla intensiva no tiene que efectuarse obligatoriamente con una extrusora. Se pueden utilizar también otros dispositivos de mezcla que permitan un elevado aporte de energía a la mezcla formada a partir del material fundido de polipropileno y/o copolímero de polipropileno y el material fundido de al menos el otro polímero. Estos dispositivos son conocidos por el experto en la materia. Junto a extrusoras de doble husillo que funcionan en un mismo sentido se pueden utilizar otros tipos de extrusoras que posibiliten un elevado aporte de energía. Son también adecuadas, por ejemplo, las amasadoras Buss.

Preferentemente, la mezcla de polipropileno y/o copolímeros de polipropileno con al menos otro polímero se lleva a cabo a lo largo de un perfil de temperaturas. En este caso, la temperatura aumenta al ir aumentando la mezcla, eligiéndose la temperatura al comienzo de la mezcla en aproximadamente 150°C a 200°C y, después, se aumenta la temperatura de aproximadamente 210°C-260°C. El límite superior de la temperatura se determina esencialmente por la estabilidad térmica de los polímeros. No debería tener lugar ninguna descomposición apreciable de los polímeros. El límite inferior de la temperatura se determina por una suficiente viscosidad del material fundido.

La adición de los nanocomposites orgánicamente modificados influyen esencialmente sobre las propiedades de la mezcla polimérica obtenida por el procedimiento conforme a la invención. El silicato estratificado modificado con un agente modificante y un aditivo, tal como se describió anteriormente, en este caso se añade primeramente al polímero o, respectivamente, a la mezcla polimérica en forma de una pila de estratos, y por una intensa mezcla de los dos materiales poliméricos fundidos se exfolia casi totalmente, de modo que, en el caso ideal, láminas aisladas del silicato estratificado se encuentran distribuidas en la mezcla polimérica. Sin estar ligados a una teoría, se supone que las láminas en forma de plaquitas del nanocomposite proporcionan una intensa unión entre las dos fases poliméricas incompatibles, ordenándose éstas en los límites de fases entre polipropileno y/o copolímero de polipropileno y el al menos otro polímero y provocan así una estabilización de los microdominios formados a partir del otro polímero. Igualmente se supone, que las láminas en forma de plaquitas de la sustancia de relleno de nanocomposite se reúnen en la superficie de la pieza moldeada, por lo cual se incrementa la estabilidad a los arañazos de la superficie. Exámenes por microscopio electrónico ponen de manifiesto que en el caso de la ejecución práctica, en un parte de las pilas de estratos no tiene lugar una exfoliación completa, sino que aún hay contenidas pilas de estratos en la mezcla polimérica, las cuales abarcan un pequeño número de estratos. El número de estratos es en este caso aproximadamente dos a cinco. Las láminas presentan en general una longitud de 200 a 500 nm y un grosor de aproximadamente un nanómetro. En la preparación de la mezcla polimérica, la sustancia de relleno de nanocomposite o, respectivamente, el silicato de aluminio estratificado se añade preferentemente al polipropileno y/o copolímero de polipropileno.

En la preparación de la mezcla polimérica las fases formadas por el polipropileno y/o copolímero de polipropileno y, respectivamente, del otro polímero se mezclan bajo elevado aporte de energía. Esto debe provocar, por un lado la formación de microdominios de la fase del otro polímero y, por otro lado la exfoliación de la sustancia de relleno de nanocomposite. Si la mezcla se lleva a cabo en una extrusora, se puede preparar una mezcla de los granulados de polipropileno y/o copolímero de polipropileno, así como del otro polímero, estando contenido ya preferentemente la sustancia de relleno de nanocomposite en el granulado de polipropileno y/o copolímero de polipropileno, y fundiendo y mezclando el granulado en la extrusora. Después, por ejemplo, la mezcla se puede granular de nuevo. Siempre que en el granulado obtenido aún no sea suficiente la mezcla de las fases poliméricas, se puede verter de nuevo el granulado en una extrusora y, allí, ser fundida y mezclada de nuevo.

Sin embargo, en la mezcla de las fases poliméricas se pueden seguir también otras vías, siempre que éstas posibiliten una mezcla intensiva de las fases poliméricas. Así, por ejemplo, tanto el polipropileno y/o copolímero de polipropileno como también al menos el otro polímero se pueden fundir primero separadamente y mezclar, después, los materiales fundidos bajo elevado aporte de energía. La mezcla se puede seguir elaborando para dar primeramente un granulado. Si el granulado se funde de nuevo, por ejemplo para poder preparar una pieza moldeada por fundición inyectada, macroscópicamente no tiene lugar separación alguna de las fases formadas por polipropileno y/o copolímero de polipropileno y, respectivamente, al menos por el otro polímero. También después de la fundición inyectada la mezcla polimérica conserva su estructura macroscópica homogénea. El al menos otro polímero no flota sobre el polipropileno y/o copolímero de polipropileno y, por lo tanto, tampoco se exfolia después de la solidificación del material fundido.

En el caso de esta forma de ejecución del procedimiento, el material fundido de al menos el otro polímero se aporta preferentemente al material fundido a través de una o varias aberturas dispuestas una a continuación de otra, preferentemente en la dirección del flujo del material fundido del polipropileno y/o copolímero de polipropileno. En la

ES 2 304 707 T3

ejecución práctica se puede proceder, por ejemplo, de tal modo que primero se funde el polipropileno y/o copolímero de polipropileno, por ejemplo en una extrusora, y el material fundido de al menos el otro polímero, preferentemente poliestireno, se alimenta después a la extrusora en el flujo de material fundido del polipropileno y/o copolímero de polipropileno. La adición puede tener lugar en este caso a través de una boquilla individual o también a través de varias boquillas dispuestas preferentemente una tras otra.

Las propiedades de la mezcla polimérica se pueden variar en amplios ámbitos, añadiendo más sustancias de carga. En una forma de ejecución, al material fundido del polipropileno y/o copolímero de polipropileno y al menos del otro polímero se añade una sustancia de refuerzo en forma de fibras. Este tipo de sustancias de refuerzo pueden ser, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras químicas tales como poliéster, poliamida, poliacrilonitrilaramida o también fibras naturales tales como sisal, algodón, madera, celulosa, cáñamo, yute o también coco. Junto a ello, la mezcla polimérica puede contener todavía los habituales materiales de relleno minerales tales como greda, talco, wollastonita, óxido de titanio, hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio. Igualmente pueden estar contenidos pigmentos o colorantes, sustancias fluorescentes, estabilizantes térmicos o también coadyuvantes de elaboración tales como, por ejemplo, ceras.

Como ya se ha explicado, el procedimiento conforme a la invención da lugar a una mezcla polimérica con notables propiedades, la cual es adecuada especialmente para la preparación de piezas moldeadas para la industria del automóvil, especialmente para el revestimiento de espacios interiores. Por lo tanto, objeto de la invención es también una mezcla polimérica que contiene un polipropileno y/o un copolímero de polipropileno en una proporción, referida al peso de la mezcla polimérica, de 40 a 80% en peso, al menos un polímero más no compatible con el polipropileno y/o con el copolímero de polipropileno en una proporción de 10 a 30% en peso, así como una sustancia de carga de nanocomposite orgánicamente modificada, exfoliada, en donde el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno forma una fase principal continua, y el al menos otro polímero, una fase secundaria discontinua y, en donde la fase discontinua del otro polímero, en una imagen en sección a través de la mezcla polimérica presenta una proporción de microdominios en forma de islas con una superficie menor a $0,04 \mu\text{m}^2$, referida a la superficie total de los microdominios formados por el otro polímero, de más de 18%, preferentemente más del 20%, de modo particularmente preferido, más del 25% y, de modo muy particularmente preferido más del 28%. Preferentemente, la proporción de los microdominios en forma de islas con una superficie menor a $0,1 \mu\text{m}^2$, referida a la superficie total de los microdominios formados por el otro polímero, es superior al 35%, preferentemente superior a 40% y, especialmente superior a 50%.

La mezcla polimérica conforme a la invención abarca una fase continua, formada por el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno. En esta fase continua se encuentran ordenados microdominios, los cuales están formados por el otro polímero, incompatible con el polipropileno y/o copolímero de polipropileno. En la mezcla polimérica conforme a la invención los microdominios del otro polímero presentan una escasa expansión, no habitual. También después de fundir de nuevo un granulado preparado a partir de la mezcla polimérica conforme a la invención, los microdominios sufren una coalescencia sólo en escasa medida. La distribución y el tamaño de los microdominios se pueden visualizar sobre una sección a través de una probeta formada por la mezcla polimérica con ayuda de imágenes tomadas por microscopio electrónico. Las láminas formadas a partir de la sustancia de relleno de nanocomposite están distribuidas en la mezcla polimérica, estando también dispuestas las láminas en la superficie límite de las dos fases poliméricas. Se supone que por las láminas formadas a partir de la sustancia de relleno de nanocomposite se estabilizan los microdominios del otro polímero y que la mezcla polimérica presenta por lo tanto propiedades macroscópicas homogéneas, y que también al seguir elaborándose, por ejemplo por fundición inyectada, no se observa ninguna separación de las fases.

La sustancia de relleno de nanocomposite incorporada en la mezcla polimérica está contenida preferentemente en una proporción, referida al peso total de la mezcla polimérica, de 0,1 a 10% en peso, preferentemente 0,5 a 5% en peso y, de modo particularmente preferido, 0,5 a 2% en peso. La sustancia de relleno de nanocomposite ya fue explicada anteriormente con más detalle en relación con el procedimiento conforme a la invención.

El al menos otro polímero, incompatible con el polipropileno y/o copolímero de polipropileno, se selecciona preferentemente del grupo formado por poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), así como por policarbonatos y poliésteres termoplásticos.

Como una ventaja más, las mezclas poliméricas conformes a la invención presentan una contracción parecida a la del polipropileno, que se rellenó con 20% de talco. La utilización de un material sintético de este tipo está muy extendida para la preparación de cuerpos de moldeo para la construcción de automóviles. En el caso de una utilización de la mezcla polimérica conforme a la invención para la preparación de cuerpos de moldeo se pueden seguir empleando las herramientas ya existentes.

La mezcla polimérica se ha preparado preferentemente según el procedimiento anteriormente descrito.

Los cuerpos de moldeo preparados a partir de la mezcla polimérica conforme a la invención se caracterizan por una resistencia muy elevada a los arañazos de su superficie. También es objeto de la invención, por lo tanto, un cuerpo moldeado a partir de la mezcla polimérica anteriormente descrita. El cuerpo moldeado se prepara preferentemente por fundición inyectada. Sin querer estar ligados a una teoría, los inventores suponen que en el caso de una nueva fusión y subsiguiente fundición inyectada, tiene lugar una pequeña separación de las dos fases poliméricas, reuniéndose por

ES 2 304 707 T3

ejemplo el poliestireno en la superficie del cuerpo moldeado, por lo cual se llega a una resistencia muy elevada a los arañazos. Sin embargo, en este caso, el poliestireno permanece intensamente engranado con el polipropileno que se encuentra debajo, en el volumen, de modo que no puede tener lugar desprendimiento alguno de la capa superior de poliestireno, tal como se observa en las mezclas poliméricas de PP/PS ofrecidas hasta el momento. La resistencia a los arañazos se incrementa más por la adición conforme a la invención de sustancias de relleno de nanocomposite, especialmente de nano-silicatos estratificados.

La invención se explica a continuación con más detalle tomando en consideración un esquema adjunto, así como con ayuda de ejemplos.

Figura 1: un difractograma de rayos X de una mezcla polimérica conforme a la invención (51514);

Figura 2: una imagen por microscopio electrónico de una sección a través de una probeta preparada a partir de una mezcla polimérica conforme a la invención (51514);

Figura 3: un dibujo de la representación utilizada para la evaluación de la superficie de la imagen por microscopio electrónico de la Fig. 2; la barra corresponde a una longitud de $2\text{ }\mu\text{m}$;

Figura 4: una representación del número de microdominios de cada clase de tamaños obtenido de la Figura 3, en forma de un diagrama de barras;

Figura 5: una representación de la proporción de superficie de cada una de las clases de tamaños de microdominios en la superficie general de los microdominios formados por poliestireno, obtenida de la Figura 3, en forma de un diagrama de barras;

Figura 6: una imagen por microscopio electrónico de una sección a través de una probeta preparada a partir de la mezcla polimérica (bas11) según el estado actual de la técnica;

Figura 7: un dibujo de la representación utilizada para la evaluación de la superficie de la imagen por microscopio electrónico de la Fig. 6; la barra corresponde a una longitud de $2\text{ }\mu\text{m}$;

Figura 8: una representación del número de microdominios de cada clase de tamaños, obtenida de la Figura 3, en forma de un diagrama de barras;

Figura 9: una representación de la proporción de superficie de cada una de las zonas de superficie en la superficie general de los microdominios formados por poliestireno, obtenida de la Figura 7, en forma de un diagrama de barras;

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla polimérica con la siguiente composición:

Partes en peso	Componentes
20	Poliestireno
66	Polipropileno
4	Nanofil SE 3000 (Süd-Chemie AG, DE)
7	SEP
3	Otros*

Bajo "otros" se recogen componentes tales como colorantes, estabilizantes y agentes de deslizamiento.

El poliestireno y el polipropileno se dosificaron gravimétricamente y se fundieron y mezclaron en una extrusora de doble husillo de funcionamiento en el mismo sentido con un diámetro de 40 mm y una relación L/D de 48, con un caudal de 300 kg/h, con una energía eléctrica de accionamiento de 70 kW. En la extrusora se ajustó un perfil de temperaturas creciente desde 200°C hasta 260°C. A continuación tuvo lugar una granulación por medio de una granulación bajo agua. La muestra obtenida se designa "51514".

ES 2 304 707 T3

Ejemplo comparativo 1

Como comparación se preparó un granulado polimérico utilizado habitualmente en la construcción de automóviles. Este granulado polimérico presentaba la siguiente composición:

5	79% en peso de	polipropileno
	20% en peso de	talco
10	1% en peso de	antioxidante y estabilizante UV

La preparación de la mezcla polimérica tuvo lugar en una extrusora de doble husillo que funciona en el mismo sentido, incrementándose el perfil de temperaturas de la extrusora desde 220°C a 250°C. La granulación tuvo lugar por granulación bajo agua.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una mezcla polimérica con la siguiente composición:

	Partes en peso	Componentes
25	20	Poliestireno
	66	Polipropileno
	4	Nanofil 15 (Süd-Chemie AG, DE)
30	10	SEP
	3	Otros*

Bajo “otros” se recogen componentes tales como colorantes, estabilizantes y agentes de deslizamiento.

Nanofil 15 es una montmorillonita que fue modificada con un compuesto de amonio cuaternario, pero con ningún otro aditivo. La preparación y granulación de la mezcla polimérica tuvo lugar tal como se describe en el ejemplo 1. La muestra obtenida se designa “bas11”.

Preparación de las probetas

Los granulados obtenidos en el Ejemplo 1, así como en los Ejemplos comparativos 1 y 2 se elaboraron por fundición inyectada en una máquina para fundición inyectada DEMAG con 150 t de fuerza de cierre para obtener barretas de tracción conformes a la norma (ISO 31760).

Ensayo de resistencia a los arañazos

El ensayo de resistencia a los arañazos tiene lugar según la norma VW PV 3952. Como resistencia a los arañazos de materiales sintéticos se define en este caso la resistencia que el material contrapone a una acción mecánica, por ejemplo al movimiento de rascado de un canto afilado o, respectivamente, de un objeto redondeado. Para ello, con un punzón rascador conducido mecánicamente se graba un dibujo en cruz con una separación de líneas de aproximadamente 2 mm en una superficie de material sintético lacada/no lacada. En este caso, por cada arañazo se araña sólo una vez en un sentido. A continuación, con un dispositivo de medición de color se obtiene la desviación de color en relación con la superficie sin arañar.

Dispositivos para ensayo y coadyuvantes

Dispositivo arañador: dispositivo electromotor de corte de rejilla, razón social Erichsen, modelo 430;

Punzón rascador: punta de metal duro con un diámetro = 1 mm, punta de grabación de la varilla de medición de dureza 318; razón social Erichsen;

Aparato de medición de color: según DIN 5033-4;

ES 2 304 707 T3

Geometría de medición; según DIN 5033-7, sección 3.2.1-45°/0° o, respectivamente, sección 3.2.2-0°/45°;

Enjuiciamiento visual bajo luz normal según DIN 6173, partes 1 y 2;

5 Luz normalizada: D 65.

Preparación de las muestras

10 Por examen visual se examinó si la superficie de la muestra es homogénea y no presenta impurezas. La manipulación tuvo lugar exclusivamente con manos limpias y exentas de grasa. Antes del examen del raspado las muestras se almacenaron durante 48 horas en clima normal según DIN 50014-23/50-2.

15 *Ejecución del ensayo*

El ensayo se efectuó a $23 \pm 5^\circ\text{C}$.

20 Con el dispositivo arañador se creó un dibujo en cruz de 40 x 40 mm con una separación de líneas de 2 mm. La fuerza de apoyo del punzón rascador era de 5 N y la velocidad de arañado 1000 mm/min.

Evaluación

25 Para la evaluación se indicaron los valores de medición obtenidos colorimétricamente para dL según el sistema de medición de color CIELAB de la zona sin arañar y de la arañada, obteniéndose el valor medio a partir de cinco mediciones individuales.

30 Método de medición: según DIN 5033-4

Separación de color: según DIN 6174

Tipo de luz: D 65/10°

35 Diámetro del campo de medición: 8 mm.

Se determinaron los siguientes valores.

40 Ejemplo 1: dL = 0,5

Ejemplo comparativo 1: dL = 2,5

45 Ejemplo comparativo 2: dL = 1,2

En las probetas obtenidas en el Ejemplo 1 la iluminación y, con ello, la capacidad de visualización de los arañazos es esencialmente menor debido a la superficie más dura.

50 *Sensibilidad a la fractura blanca*

55 Las probetas preparadas en el Ejemplo 1 se doblaron mecánicamente. En la probeta preparada en el Ejemplo comparativo 1 se manifestó en este caso fractura blanca en el lugar de la deformación. Un efecto de este tipo no se observó en las probetas obtenidas en el Ejemplo 1.

Exámenes por difracción de rayos X

60 A partir de la muestra obtenida en el Ejemplo 1 se examinó una muestra por difracción de rayos X. El correspondiente espectro se representa como Figura 1. No aparece pico alguno en el intervalo de 2θ 0 a 14° , al que se le pueda atribuir una separación de estratos de los silicatos de aluminio. Por consiguiente, ha tenido lugar una exfoliación completa de la sustancia de relleno de nanocomposite añadida. El pico que aparece a aproximadamente 2θ 14° corresponde a polipropileno cristalino.

65

Examen por microscopio electrónico de transmisión

Para la preparación de las imágenes TEM, con ayuda de un ultramicrotomo se cortaron a -40°C delgadas secciones de las barras para el ensayo de tracción, preparadas a partir de la mezcla polimérica obtenida en el Ejemplo 1, así como en el ejemplo comparativo 2, las cuales a continuación se contrastaron con RuO₄ y después se examinaron con un TEM con una tensión de aceleración de 200 kV. Las imágenes del microscopio electrónico obtenidas para la mezcla polimérica del Ejemplo 1, así como del Ejemplo comparativo 2 se representan en las Figuras 2 (51514) y 6 (bas11).

Las imágenes obtenidas se prepararon a mano de tal manera que se pudo realizar una detección automática de las superficies aisladas de la fase polimérica. Se establecieron 50 clases para la clasificación de las dos muestras.

El análisis de las imágenes tuvo lugar con el Software AnalySIS de Soft Imaging System.

Los valores obtenidos para la mezcla polimérica “51514” conforme a la invención, así como para la mezcla polimérica “bas11” tomada como comparación a partir del Ejemplo comparativo 2 se recopilan en las Tablas 1 y, respectivamente, 2. Las tablas contienen respectivamente los siguientes parámetros:

Clase de superficie:	superficie de todas las partículas en una clase
Proporción de superficie:	proporción porcentual de la superficie de todas las partículas de una clase, referida a la superficie total de todas las partículas
Superficie media:	superficie media de las partículas individuales en la clase
Número:	número de partículas en una clase
Proporción relativa:	proporción porcentual de las partículas de una clase, referida al número total de todas las partículas
ID clase:	número de clase

En las Figuras 4 a 8 se indican para las mezclas poliméricas “51514”, así como “bas11” los valores de la columna “número” frente al número de clase. En las Figuras 5 y 9 se indican para las mezclas poliméricas “51514”, así como “bas11” los valores de la columna “proporción de superficie” frente al número de clase. En el caso de la mezcla polimérica conforme a la invención se reconoce que la proporción de microdominios muy pequeños es esencialmente más elevada que en el caso de la mezcla polimérica del Ejemplo comparativo 2.

TABLA 1

Evaluación de la distribución de superficie de la mezcla polimérica “51514”

Superficie de la clase 51514	Proporción de superficie de la clase de superficie.	Superficie media	Número de partículas	Proporción relativa	ID Clase
μm^2	%	μm^2	Stk.	%	
0,14	0,54	0,01	15	3,55	1
1,41	5,39	0,02	64	15,13	2
3,22	12,30	0,03	103	24,35	3
3,31	12,62	0,04	76	17,97	4
2,40	9,15	0,06	43	10,17	5
2,03	7,74	0,07	30	7,09	6

ES 2 304 707 T3

	1,03	3,94	0,08	13	3,07	7
	1,20	4,57	0,09	13	3,07	8
5	1,24	4,74	0,10	12	2,84	9
	1,04	3,97	0,12	9	2,13	10
	0,38	1,46	0,13	3	0,71	11
	1,09	4,15	0,14	8	1,89	12
10	0,45	1,73	0,15	3	0,71	13
	0,82	3,14	0,16	5	1,18	14
	0,88	3,37	0,18	5	1,18	15
	0,38	1,44	0,19	2	0,47	16
15	0,60	2,30	0,20	3	0,71	17
	0,22	0,82	0,22	1	0,24	18
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	19
20	0,47	1,78	0,23	2	0,47	20
	0,24	0,93	0,24	1	0,24	21
	0,26	0,98	0,26	1	0,24	22
	0,55	2,09	0,27	2	0,47	23
25	0,85	3,23	0,28	3	0,71	24
	0,60	2,28	0,30	2	0,47	25
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	26
	0,63	2,40	0,31	2	0,47	27
30	0,00	0,00	0,00	0	0,00	28
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	29
	0,35	1,35	0,35	1	0,24	30
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	31
35	0,00	0,00	0,00	0	0,00	32
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	33
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	34
	0,42	1,59	0,42	1	0,24	35
40	0,00	0,00	0,00	0	0,00	36
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	37
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	38
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	39
45	0,00	0,00	0,00	0	0,00	40
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	41
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	42
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	43
50	0,00	0,00	0,00	0	0,00	44
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	45
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	46
55	0,00	0,00	0,00	0	0,00	47
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	48
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	49
	0,00	0,00	0,00	0	0,00	50

ES 2 304 707 T3

TABLA 2

Evaluación de la distribución de superficie de la mezcla polimérica "bas11" tomada a modo comparativo

Superficie de la clase 51514	Proporción de superficie de la clase de superficie.	Superficie media	Número de partículas	Proporción relativa	ID Clase
μm^2	%	μm^2	Stck.	%	
7,80	15,69	0,04	181	61,77	1
8,47	17,05	0,15	58	19,80	2
6,23	12,53	0,24	26	8,87	3
1,76	3,54	0,35	5	1,71	4
2,68	5,38	0,45	6	2,05	5
1,08	2,18	0,54	2	0,68	6
1,35	2,71	0,67	2	0,68	7
2,34	4,70	0,78	3	1,02	8
1,76	3,54	0,88	2	0,68	9
0,96	1,93	0,96	1	0,34	10
3,05	6,14	1,02	3	1,02	11
0,00	0,00	0,00	0	0,00	12
0,00	0,00	0,00	0	0,00	13
0,00	0,00	0,00	0	0,00	14
0,00	0,00	0,00	0	0,00	15
0,00	0,00	0,00	0	0,00	16
1,68	3,39	1,68	1	0,34	17
0,00	0,00	0,00	0	0,00	18
0,00	0,00	0,00	0	0,00	19
1,98	3,99	1,98	1	0,34	20
0,00	0,00	0,00	0	0,00	21
0,00	0,00	0,00	0	0,00	22
0,00	0,00	0,00	0	0,00	23
0,00	0,00	0,00	0	0,00	24
0,00	0,00	0,00	0	0,00	25
0,00	0,00	0,00	0	0,00	26
0,00	0,00	0,00	0	0,00	27
0,00	0,00	0,00	0	0,00	28
0,00	0,00	0,00	0	0,00	29
0,00	0,00	0,00	0	0,00	30
0,00	0,00	0,00	0	0,00	31
0,00	0,00	0,00	0	0,00	32
0,00	0,00	0,00	0	0,00	33
0,00	0,00	0,00	0	0,00	34
0,00	0,00	0,00	0	0,00	35
0,00	0,00	0,00	0	0,00	36
3,65	7,34	3,65	1	0,34	37
0,00	0,00	0,00	0	0,00	38
0,00	0,00	0,00	0	0,00	39
0,00	0,00	0,00	0	0,00	40

ES 2 304 707 T3

0,00	0,00	0,00	0	0,00	41
0,00	0,00	0,00	0	0,00	42
0,00	0,00	0,00	0	0,00	43
0,00	0,00	0,00	0	0,00	44
0,00	0,00	0,00	0	0,00	45
0,00	0,00	0,00	0	0,00	46
0,00	0,00	0,00	0	0,00	47
0,00	0,00	0,00	0	0,00	48
0,00	0,00	0,00	0	0,00	49
4,91	9,88	4,91	1	0,34	50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una mezcla polimérica de polipropileno con una proporción, referida en cada caso al peso de la masa total de la mezcla polimérica, de 40 a 80% en peso de un polipropileno y/o un copolímero de polipropileno, y una proporción de 10 a 30% en peso de al menos otro polímero no compatible con el polipropileno y/o con el copolímero de polipropileno, el cual se selecciona de poliestireno y copolímeros de poliestireno, fundiéndose el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno, así como el otro polímero, y los materiales fundidos se mezclan intensivamente bajo condiciones de alta cizalladura con adición de una sustancia de relleno de nanocomposite orgánicamente modificada, siendo la sustancia de relleno de nanocomposite un silicato de aluminio estratificado, el cual está modificado con al menos un agente de modificación orgánico del grupo formado por compuestos de amonio, compuestos de sulfonio y compuestos de fosfonio, los cuales portan al menos una cadena de carbonos de larga cadena con 12 a 22 átomos de carbono, así como al menos un aditivo seleccionado del grupo formado por ácidos grasos y derivados de ácidos grasos, así como componentes orgánicos no aniónicos, los cuales contienen al menos un radical alifático o cíclico con 6 a 32 átomos de carbono.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, añadiéndose la sustancia de relleno de nanocomposite en una proporción de 0,5 a 10% en peso, referida a la masa de la mezcla polimérica de propileno.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, eligiéndose los componentes orgánicos no aniónicos del grupo formado por alcoholes grasos, aldehídos grasos, cetonas grasas, poliglicoléteres de alcoholes grasos, aminas grasas, ésteres de mono-, di- y tri-glicéridos, alcanolamidas de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilésteres de ácidos grasos, glucamidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos dicarboxílicos, ceras, jabones de ácidos grasos insolubles en agua, ceras de Montana, así como parafinas, ceras de polietileno y polisiloxanos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, siendo poliestireno el otro polímero.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, añadiéndose al material fundido, como mediador, un polímero en bloque en una proporción de 5 a 15% en peso, referida a la masa de la mezcla polimérica.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, teniendo lugar la mezcladura intensiva de los materiales fundidos con un aporte de energía de 0,1 a 5 kWh/kg.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, teniendo lugar la mezcladura intensiva de los materiales fundidos durante un tiempo de mezcladura de al menos un minuto, preferentemente 1 a 15 minutos.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, teniendo lugar la mezcladura intensiva de los materiales fundidos en una extrusora, preferentemente en una extrusora de doble husillo de funcionamiento en el mismo sentido.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, teniendo lugar la mezcladura con un perfil de temperaturas, en el cual la temperatura se incrementa al ir aumentando la mezcladura, preferentemente desde una temperatura de aproximadamente 150°C-200°C hasta una temperatura de aproximadamente 210°C-260°C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, añadiéndose al material fundido una sustancia de refuerzo en forma de fibras.
11. Mezcla polimérica que contiene un polipropileno y/o un polímero de polipropileno en una proporción, referida al peso de la mezcla polimérica, de 40 a 80% en peso, al menos otro polímero incompatible con el polipropileno y/o copolímero de polipropileno, el cual se selecciona de poliestireno y copolímeros de poliestireno, en una proporción de 10 a 30% en peso, así como una sustancia de relleno de nanocomposite modificada inorgánicamente, exfoliable, formando el polipropileno y/o el copolímero de polipropileno una fase principal preferentemente continua y el al menos otro polímero, preferentemente una fase secundaria discontinua, y presentando la fase discontinua del otro polímero, en una imagen de un corte por la mezcla polimérica, una proporción de microdominios en forma de islas con una superficie inferior a $0,04 \mu\text{m}^2$, referida a la superficie total de los microdominios formados por el otro polímero, superior al 18%.
12. Mezcla polimérica según la reivindicación 11, siendo poliestireno (PS) el al menos otro polímero.
13. Mezcla polimérica según la reivindicación 11 o 12, estando contenida la sustancia de relleno de nanocomposite, orgánicamente modificada, en una proporción de 0,5 a 10% en peso, referida a la masa de la mezcla polimérica de polipropileno.
14. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones 11 a 13, conteniendo la mezcla polimérica, como mediador, un copolímero en bloque en una proporción de 5 a 15% en peso.
15. Mezcla polimérica según una de las reivindicaciones 11 a 14, preparada según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10.

ES 2 304 707 T3

16. Cuerpo moldeado a partir de una mezcla polimérica conforme a una de las reivindicaciones 11 a 15.

17. Cuerpo moldeado según la reivindicación 16, preparado por fundición inyectada.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

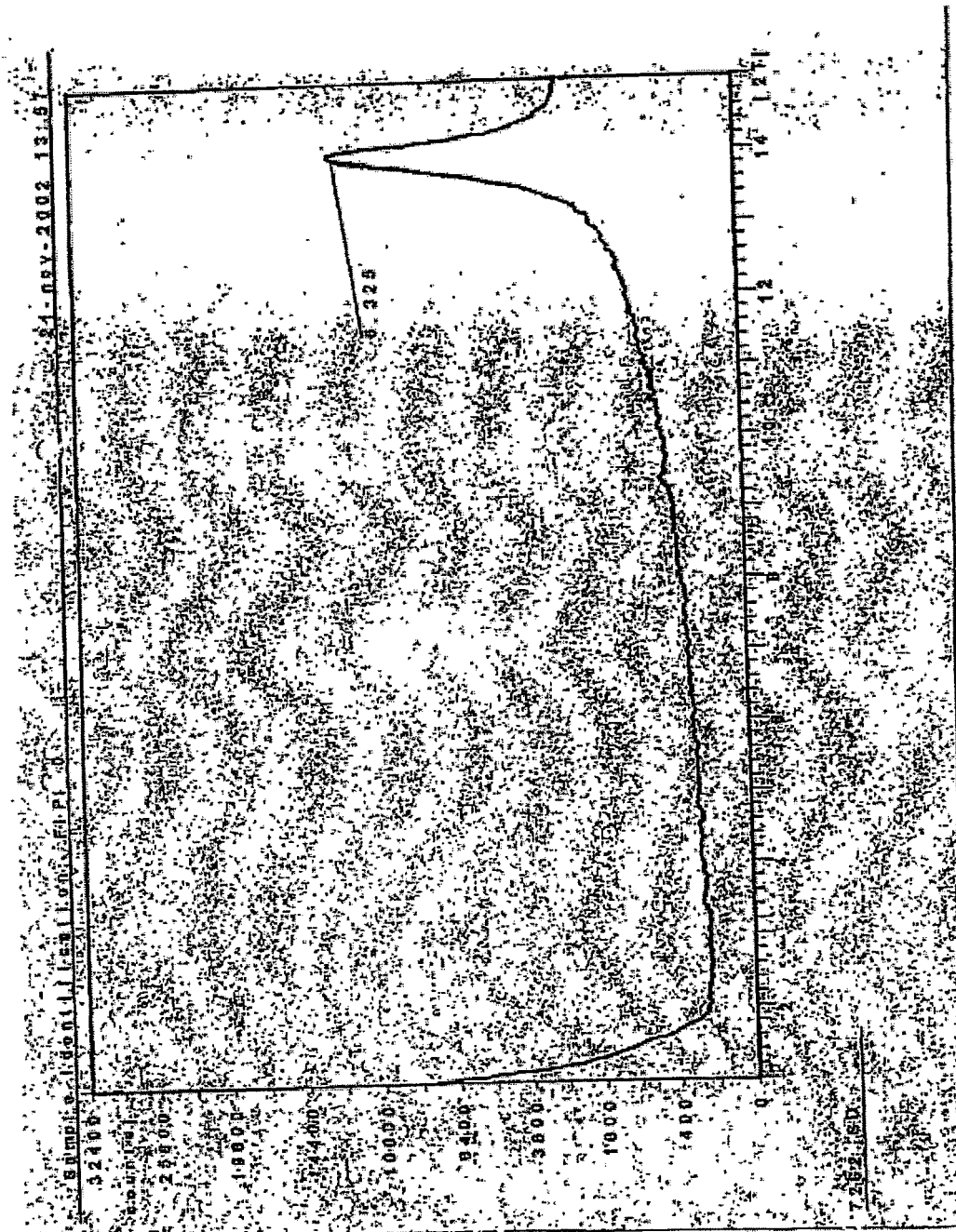


Fig. 1

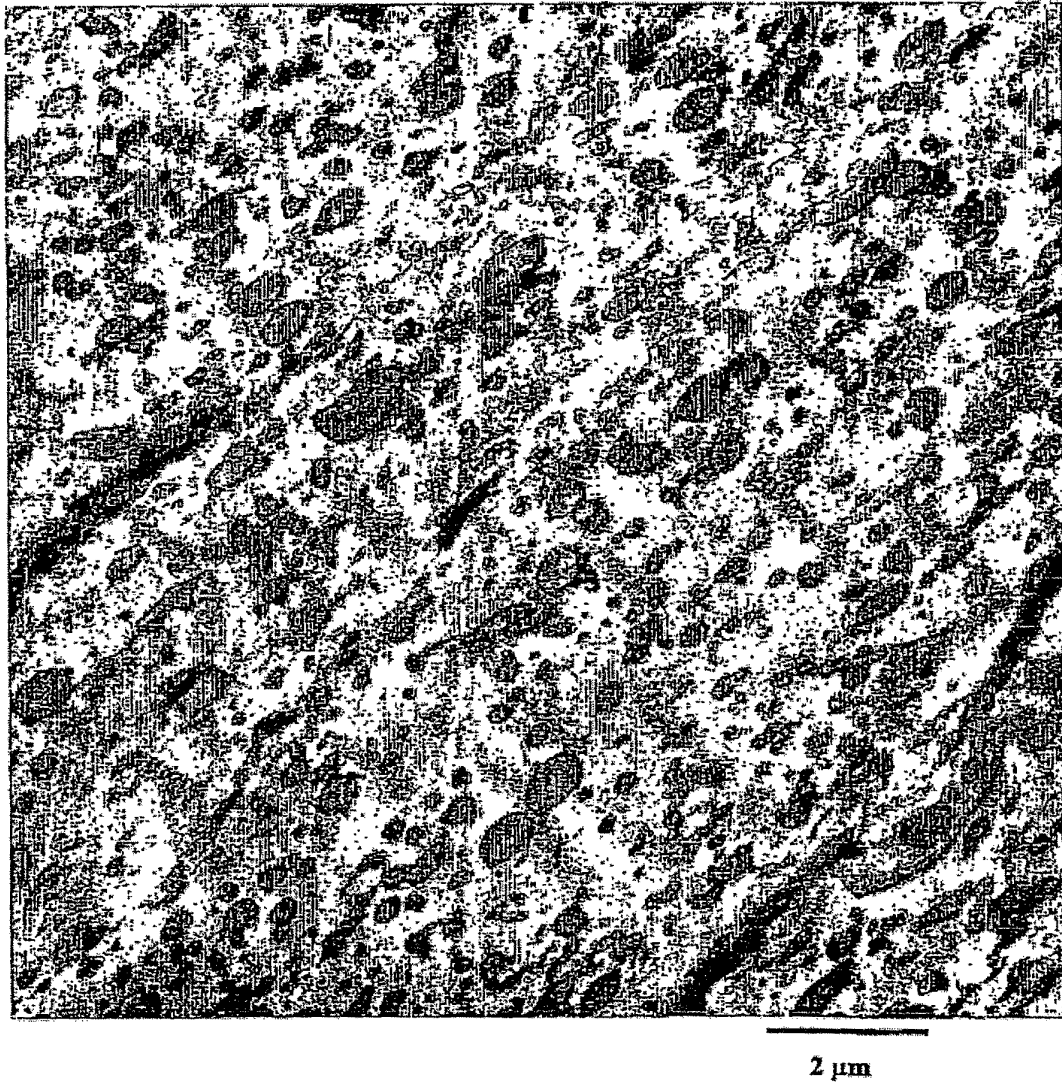


Fig. 2

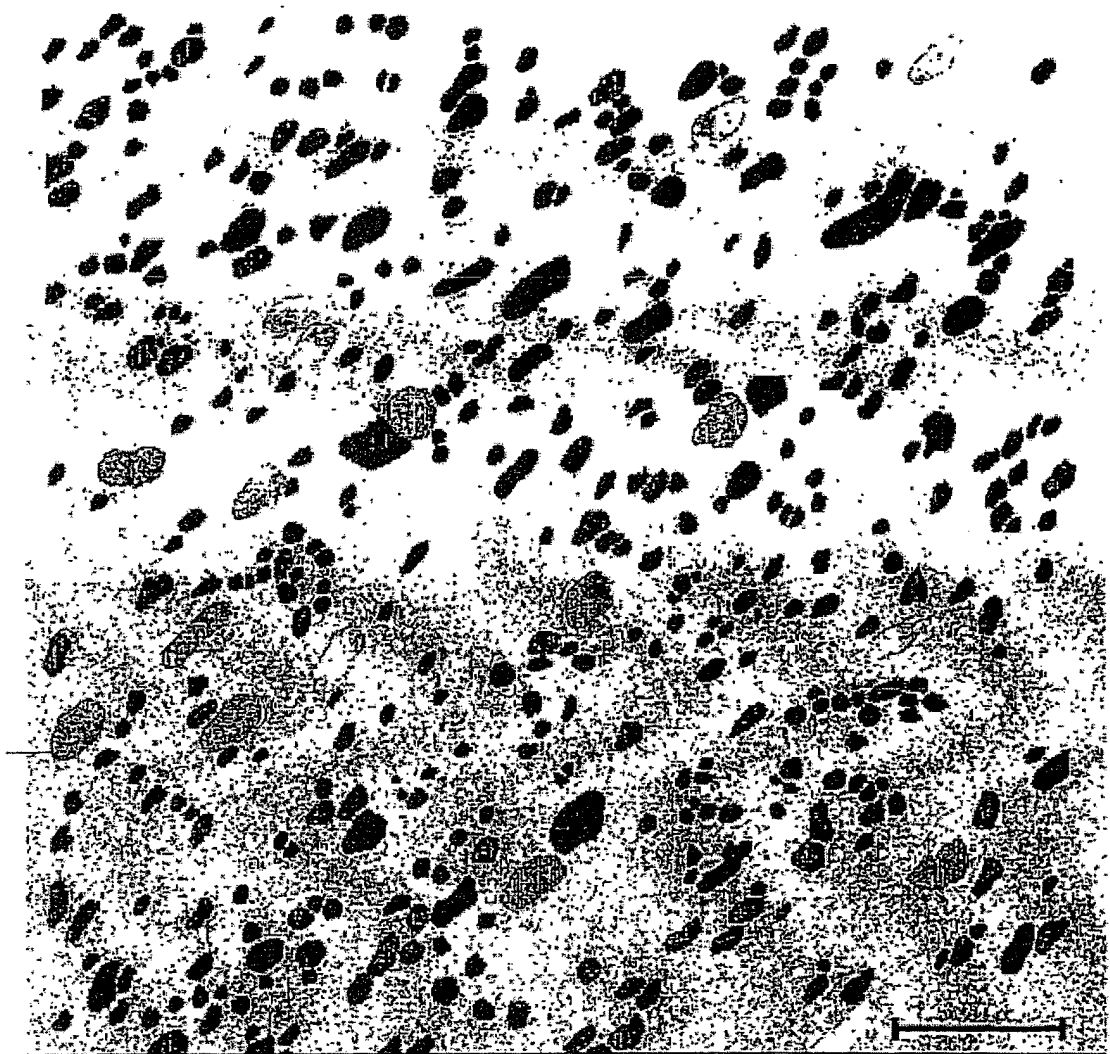


Fig. 3

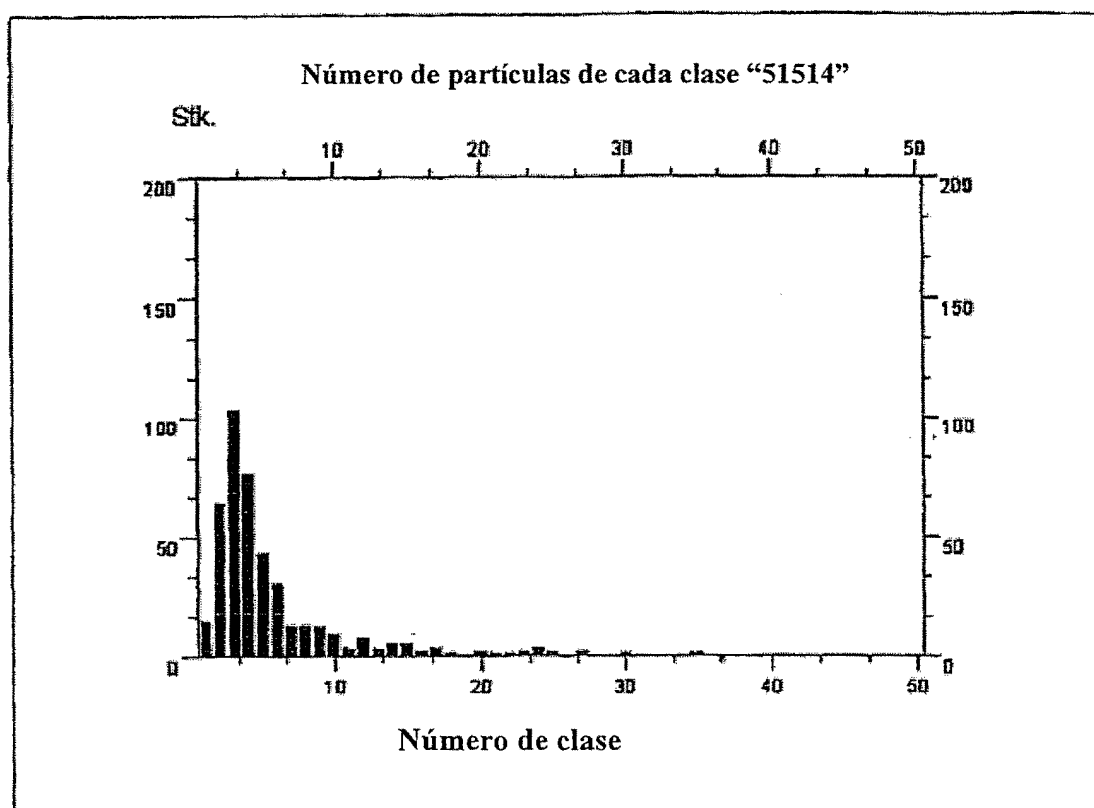


Fig. 4

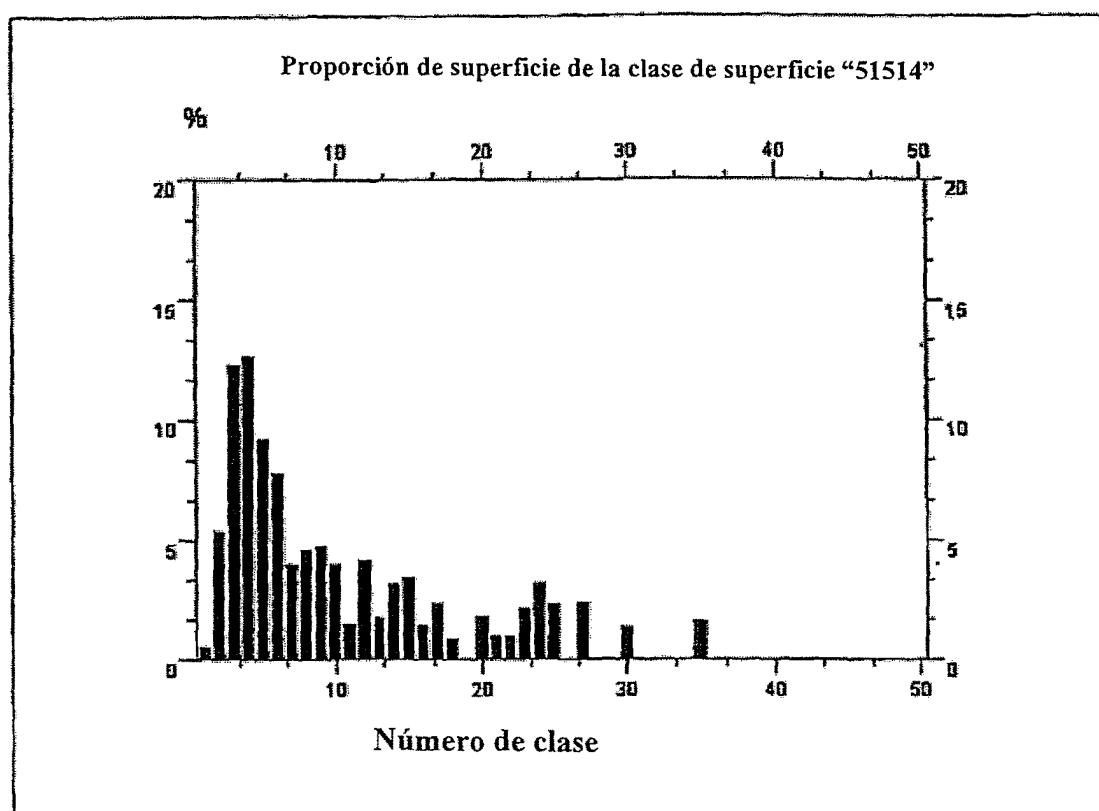


Fig. 5

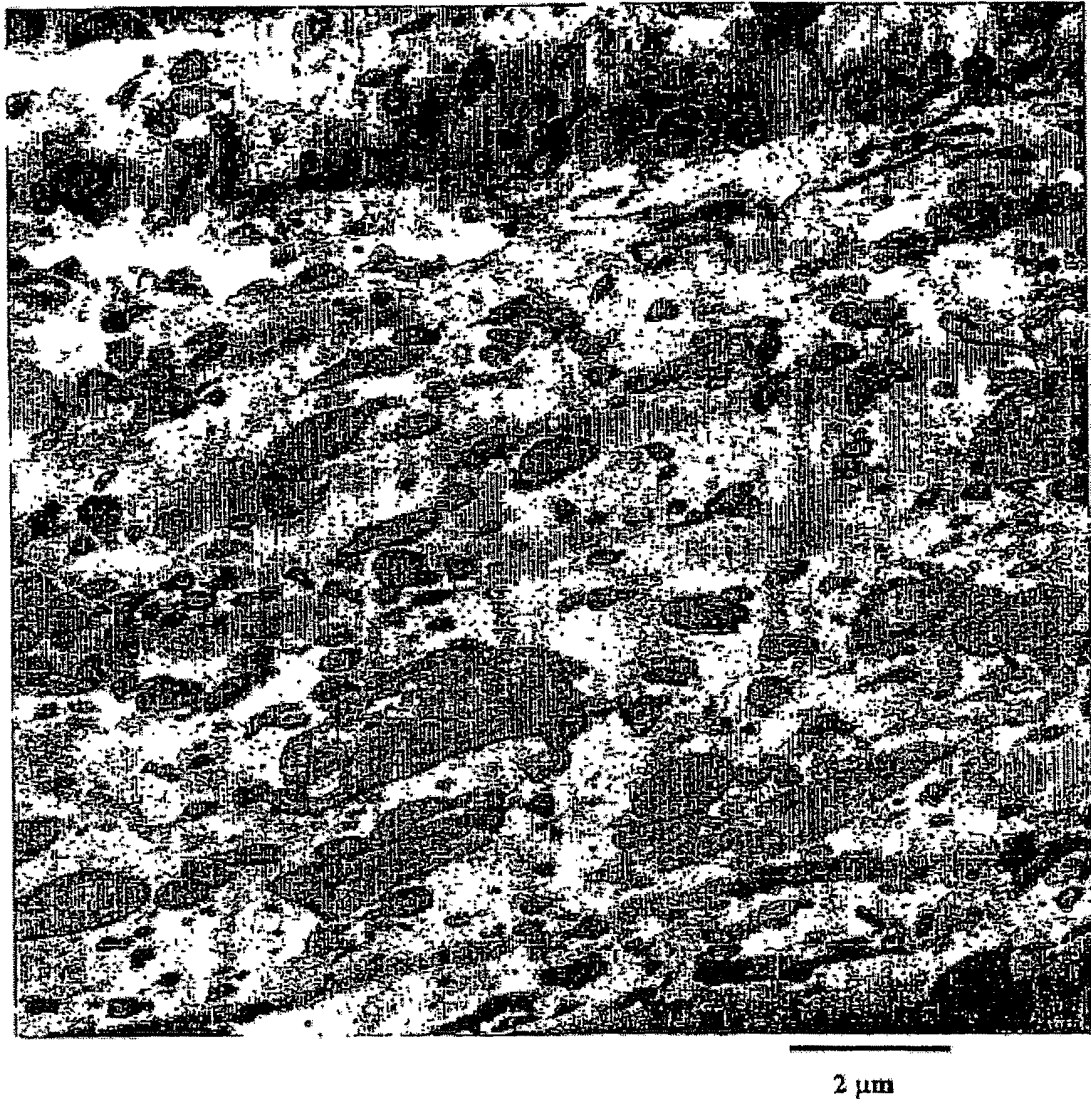


Fig. 6

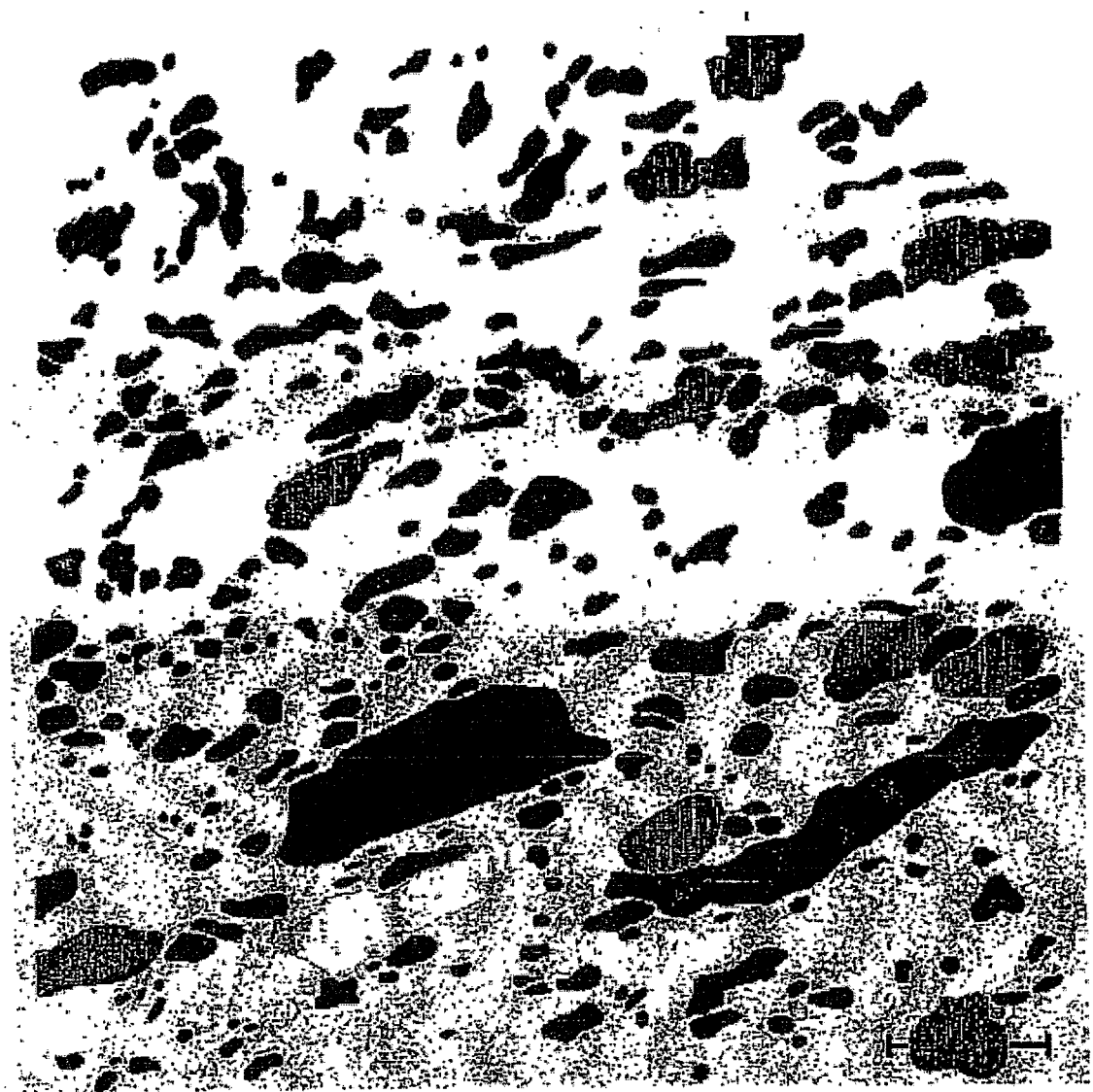


Fig. 7

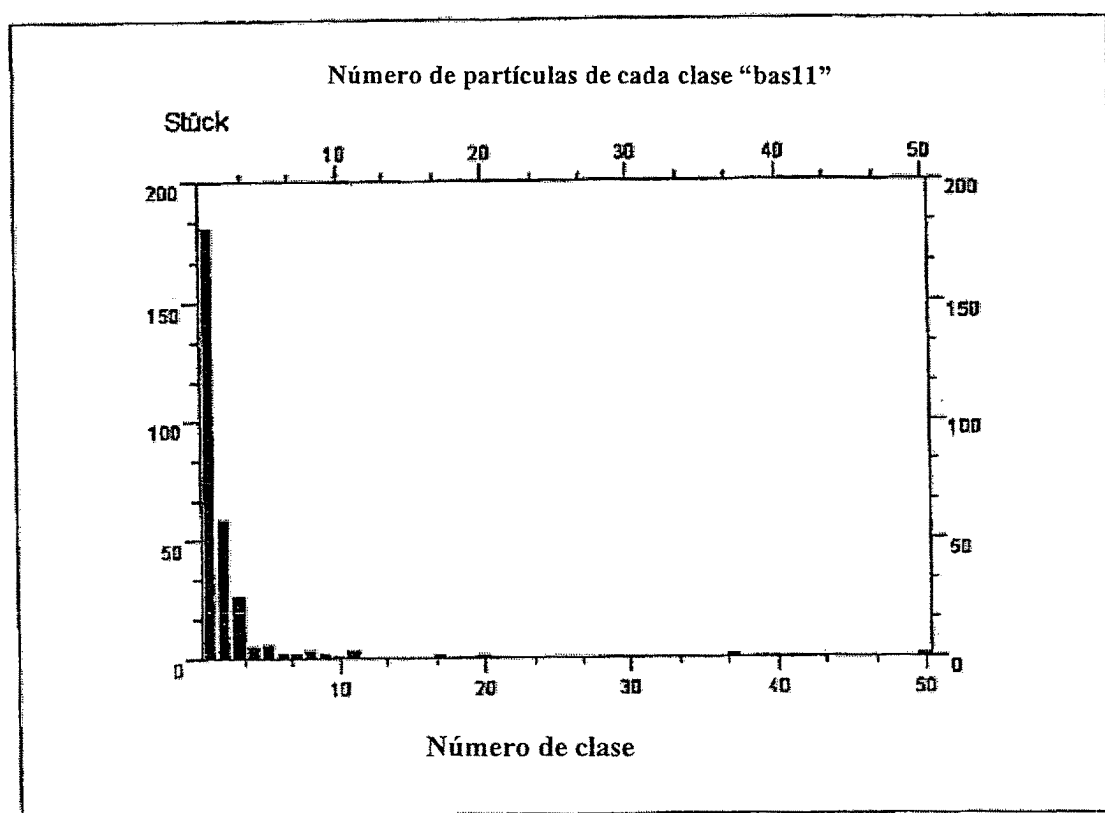


Fig. 8

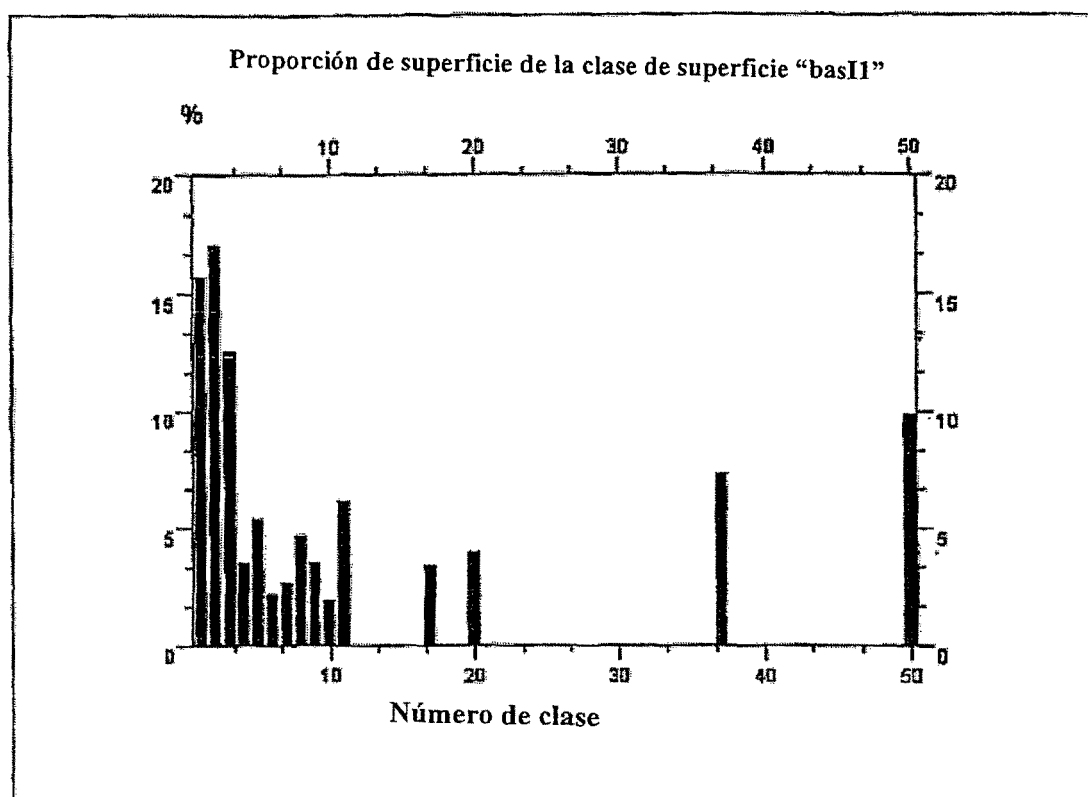


Fig. 9