



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 709**

51 Int. Cl.:
C08K 3/34 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03732959 .6**
96 Fecha de presentación : **11.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1511798**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Método para obtener nanocompuestos poliolefínicos.**

30 Prioridad: **13.06.2002 US 170733**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

73 Titular/es: **Basell Poliolefine Italia S.R.L.**
Via Pergolesi 25
20124 Milano, IT

72 Inventor/es: **Rosenthal, Jay, S. y**
Wolkowicz, Michael, D.

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Método para obtener nanocompuestos poliolefinicos.

5 **Campo del invento**

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un nanocompuesto a partir de una matriz de polímero olefínico y una arcilla esmectita.

10 **Antecedentes del invento**

Los minerales de arcilla estratificados tales como montmorillonita están compuestos de capas de silicato con un espesor de una escala nanométrica (1 nanómetro = 10 Å). Las dispersiones de estos materiales estratificados en polímeros se refieren con frecuencia como nanocompuestos.

Se conoce que silicatos tales como arcillas esmectíticas, por ejemplo montmorillonita de sodio y calcio, pueden tratarse con varios tipos de agentes hinchantes tales como iones de amonio orgánicos, para intercalar las moléculas del agente hinchante entre capas de silicato planares adyacentes, aumentando de este modo sustancialmente el espaciado entre capas. Los silicatos intercalados pueden luego ser exfoliados, o sea, se separan las capas de silicato, típicamente mediante mezcla de cizalladura. Las capas de silicato individuales, cuando se mezclan con polímeros de matriz antes, después o durante la polimerización del polímero de matriz, se ha encontrado que mejoran sustancialmente una o mas propiedades del polímero tal como características de módulo y/o de alta temperatura.

Por ejemplo, la patente estadounidense publicada 2001/0008699, ahora patente estadounidense concedida nº 6.395.386, describe películas multi-capa de polímero/plaqueta en donde la capa interna está compuesta de una resina de vehículo y partículas de plaqueta de un tamaño específico. Las plaquetas pueden ser materiales de arcilla o no de arcilla. Pueden estar presentes adyuvantes de dispersión tales como alcoholes y polímeros dispersables en agua. La U.S. 4.764.326 describe un procedimiento para la mezcla de una poliolefina, antes de extrusión, como un adyuvante del proceso de extrusión que comprende (a) una amida ácida o bis-amida de alquileo, (b) un hidrocarburo alifático o sus mezclas y (c) un polímero de etileno de alta densidad conteniendo oxígeno tal como polietileno oxidado. Pueden estar presentes también rellenos tales como un tipo no especificado de arcilla. La U.S. 4.810.734 describe un método para producir materiales compuestos poniendo en contacto un mineral de arcilla estratificado tal como montmorillonita con un agente hinchante en presencia de un medio de dispersión para formar un complejo, mezclar el complejo con el monómero, y polimerizar el monómero en la mezcla. Como medios de dispersión apropiados se describen etanol, etilenglicol, glicerina, una mezcla de agua y dimetilformamida.

La patente US 5.552.469 describe un método para la preparación de un material intercalado que comprende un filosilicato hinchado por sorción de un oligómero soluble en agua o intercalando polímero.

La patente internacional WO 00/34375 describe un procedimiento para producir un nanocompuesto de polímero/arcilla que comprende (i) preparar una mezcla de por lo menos dos materiales de arcilla estratificados hinchables y (ii) incorporar la mezcla con un polímero de matriz mediante procesado en fusión. Este procedimiento es apropiado para la preparación de nanocompuestos de polímero/arcilla en donde el polímero es un polímero procesable en fusión no olefínico.

En US 4.436.863 se describe un procedimiento para la preparación de composición de polipropileno relleno de talco, conteniendo dichas composiciones un adyuvante de procesado elegido de un copolímero EVA de bajo peso molecular y un HDPE oxidado de bajo peso molecular.

Los nanocompuestos poliolefinicos generalmente hacen uso de poliolefinas con injerto de anhídrido para compatibilizar y dispersar una organoarcilla en la matriz polimérica. Para obtener una intercalación significativa se requiere usualmente una relación mínima de copolímero de injerto/organoarcilla de 5:3; la exfoliación requiere una relación 10+:3. Debido a que el copolímero de injerto y la organoarcilla son materiales costosos las relaciones anteriores tienen un impacto significativo sobre el costo del producto acabado.

Existe por consiguiente necesidad para una alternativa de costo efectivo para poliolefinas con injerto de anhídrido malefco para producir nanocompuestos con prestación mecánica mejorada y propiedades de barrera.

60 **Sumario del invento**

El procedimiento de este invento para la preparación de un nanocompuesto poliolefinico comprende mezclar en fusión en una sola etapa (1) una poliolefina y (2) una arcilla esmectita en presencia de por lo menos un agente intercalante que es un sólido a temperatura ambiente y se elige del grupo constituido por (a) ésteres de ácido carboxílico hidroxi-sustituídos, (2) amidas, (3) amidas hidroxi-sustituídas y (4) poliolefinas epoxidadas, en donde la relación del agente intercalante respecto de la arcilla es por lo menos 1:3, basado en el contenido de cenizas de la arcilla.

El nanocompuesto resultante tiene módulo aumentado comparado con los nanocompuestos que utilizan polipropileno injertado de anhídrido maleico como un compatibilizador y agente dispersante. No existe efecto negativo sobre la resistencia y temperatura de distorsión térmica del producto cuando se utilizan los agentes intercalantes de este invento.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una gráfica del módulo flexural (MPa) y el contenido de cenizas (%) de un nanocompuesto obtenido con una arcilla de montmorillonita sin tratar y una arcilla de montmorillonita que fue tratada con un compuesto de amonio cuaternario, utilizando el mismo agente intercalante.

Descripción detallada del invento

La poliolefina utilizada como la matriz del material compuesto de este invento puede ser, por ejemplo, un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno/propileno, un copolímero de etileno o propileno y una alfa-olefina C_4 - C_8 , por ejemplo polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), o un caucho de etileno/propileno, mientras que no interfiera con la interacción de la arcilla y el agente intercalante. La poliolefina preferida depende del uso final deseado del producto.

Los minerales de arcilla esmectita incluyen, por ejemplo, montmorillonita, nontronita, beidelita, volconscoita, hectorita, saponita, sauconita, sobocuita, estevensita, y esvinfordita. Se prefiere montmorillonita. Las arcillas esmectitas tienen diferentes propiedades que las arcillas de caolín utilizadas convencionalmente como rellenos en materiales poliméricos.

El mineral de arcilla esmectita puede estar sin tratar o puede modificarse con un agente hinchante que contiene cationes orgánicos mediante tratamiento de la arcilla con una o mas sales catiónicas orgánicas para el intercambio de los cationes de metal presentes en los espacios entre las capas del material de arcilla con cationes orgánicos, aumentando así sustancialmente el espaciado entre capas. La expansión de la distancia intercapas del silicato estratificado facilita la intercalación de la arcilla con otros materiales, en este caso el polímero olefínico.

Los agentes hinchantes de sal de catión orgánica tienen un ión de onio y pueden tener un ión funcional o grupo que reaccione con y enlace con el polímero. Ejemplos de un ión de onio incluyen ión de amonio ($-N_3^+$), ion de trimetilamonio ($-N^+(CH_3)_3$), ión de trimetil fosfonio ($P^+(CH_3)_3$), e ión de dimetil sulfonio ($S^+(CH_3)_2$). Ejemplos de grupos funcionales incluyen grupo de vinilo, grupos de carboxilo, grupos hidroxilo, grupos epoxi y grupos amino. Los cationes orgánicos pueden utilizarse solos o en combinación. Agentes de hinchamiento apropiados incluyen, por ejemplo, poli(propilen glicol)bis(2-aminopropil éter), poli(vinil-pirrolidona), clorhidrato de dodecilamina, clorhidrato de octadecilamina y dodecilpirrolidona. La arcilla puede hincharse con agua antes de introducir el ion de amonio cuaternario. Estas arcillas tratadas se encuentran en el comercio.

El tercer componente del material compuesto es por lo menos un agente intercalante para la arcilla esmectita. El agente intercalante es un sólido a temperatura ambiente y se elige del grupo constituido por (a) ésteres de ácido carboxílico hidroxil-sustituídos tal como, por ejemplo, monoestearato de glicerol, monoestearato de sorbitan y triestearato de sorbitan, (b) amidas tal como, por ejemplo behenamida, estearil estearamida y etilen bis-estearamida, (c) amidas hidroxil sustituidas tal como, por ejemplo, alcohol etílico de estearamida y (d) poliolefinas oxidadas tal como, por ejemplo, ceras de polietileno oxidadas y una cera de vinil acetato polímero de polietileno oxidado/etileno oxidado. Las poliolefinas oxidadas contienen grupos hidroxil y grupos de éster de ácido carboxílico así como otros grupos funcionales conteniendo oxígeno. Las amidas hidroxil-sustituidas son especialmente apropiadas como agentes intercalantes en el presente invento.

La relación del agente intercalante frente a la arcilla esmectita es por lo menos 1:3, de preferencia 2:3 a 4:3, y puede alcanzar 9:3 o superior. La cantidad de arcilla se determina midiendo el contenido de cenizas. La relación del agente intercalante frente a la arcilla esmectita depende del agente intercalante individual y es una función de polaridad y peso molecular. Contra mas arcilla se utiliza se precisa mas agente intercalante.

Cuando se adicionan los agentes intercalantes de este invento a un sistema convencional, o sea uno que no contiene una arcilla esmectita, se deterioran algunas propiedades físicas de la resina de matriz o la resina llenada a medida que aumenta la cantidad de agente intercalante. Rellenos típicos convencionales incluyen caolín y $CaCO_3$. En estos sistemas el agente intercalante actúa como un adyuvante de procesamiento o plastificante, o sea el caudal de flujo de fusión de la resina de matriz aumentaría y decrecería del módulo. Este no es el caso con nanocompuestos obtenidos con los agentes intercalantes de este invento, o sea, no existe efecto negativo sobre la resistencia y temperatura de distorsión de calor (HDT), y el aumento de módulo.

Los materiales compuestos se preparan mediante un procedimiento que comprende una mezcla de fusión en una sola etapa (1) una poliolefina y (2) una arcilla esmectita en presencia de por lo menos un agente intercalante para la arcilla. El agente intercalante es un sólido a temperatura ambiente y se elige del grupo constituido por (a) ésteres de ácido carboxílico hidroxil-sustituído, (b) amidas, (c) amidas hidroxil-sustituidas y (d) poliolefinas oxidadas. La temperatura ambiente es $23^\circ C$. La relación del agente intercalante frente a la arcilla es por lo menos 1:3, basado en el contenido de cenizas de la arcilla. La formación del compuesto se lleva a cabo típicamente en una extrusora, pero

ES 2 311 709 T3

pueden utilizarse también otros métodos de formación de compuestos. El orden de la mezcla de los tres componentes no es crítico.

Los agentes de dispersión típicos para arcillas esmectita exfolian los silicatos y dispersan de modo uniforme las capas de silicato individuales a través de la matriz de polímero. Las micrográficas de electrones de transmisión de los nanocompuestos de este invento muestran que las partículas de arcilla no se dispersan de forma homogénea a través de la matriz de polímero. Las capas de silicato no se exfolian por completo, si bien no se forman grandes aglomerados.

Los nanocompuestos obtenidos con el procedimiento de este invento puede utilizarse para obtener artículos de manufactura con procedimientos de conformación convencionales tal como hilado en fusión, colada, moldeo en vacío, moldeo laminar, moldeo por inyección y extrusión. Ejemplos de estos artículos son componentes para equipo técnico, equipo doméstico, equipo de deporte, botellas, contenedores, componentes para industrias eléctrica y electrónicas, componentes de automóvil, y fibras. Estos son especialmente útiles para la fabricación de películas extruídas y laminados de película, por ejemplo, películas para uso en envasado de alimentos.

Los métodos de prueba para evaluar los compuestos de este invento incluyen:

Tracción	ASTM D-638-89
Límite de alargamiento	
Cesión al alargamiento	
Alargamiento a la rotura	
Flexión	ASTM D-790-86
Módulo	
Resistencia	
Impacto Izod con entalla	ASTM D-256-87
Contenido de cenizas	ASTM D-5630-01
MFR (materiales de polímero de propileno)	ASTM D-1258
(230°C, 2,16 kg)	

En esta descripción todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra el efecto sobre las propiedades físicas del producto de nanocompuesto cuando se utiliza un agente intercalante amídico en lugar de un agente compatibilizante de polipropileno con injerto de anhídrido maleíco.

Las composiciones mostradas en la Tabla 1 se obtuvieron sobre una extrusora de doble tornillo cogiratorio Cooperion. Las condiciones de extrusión fueron: temperatura del cilindro = 10°C, RPM = 400. Todas las muestras se moldearon por inyección para formar barras de tracción ASTM sobre una máquina de moldeo Battenfeld de 5 oz a una temperatura del cilindro de 199°C (390°F), una temperatura del molde de 60°C (140°F), y una velocidad de inyección de 25,4 mm/seg. (1 pulgada/seg.). Las propiedades físicas de cada muestra se dan en la Tabla 1.

En la tabla 1 el polipropileno (PP) fue un homopolímero con un MFR de 4 dg/10 min, comercialmente disponible de Basell USA Inc. El MA-g-PP fue cera de polipropileno Epolene E43 modificada con un número ácido de 45, un número de peso molecular medio M_n de 3900, y un peso molecular medio ponderal M_w de 9100, comercialmente disponible de Eastman Chemical Company. La organoarcilla fue organoarcilla Cloisite 20A (38% orgánico, 62% montmorillonita), una arcilla de montmorillonita natural que se modificó con una sal de di(sebo) di(metil) cloruro de amonio cuaternario y comercialmente disponible de Southern Clay Products, Inc. Estabilizador Fiberstab 210 es una mezcla de 50% de hidroxilamina FS-042 y 50% de amina Chimassorb 119 impedida, comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals Corporation. El agente intercalante fue etilen bis-estearamida (EBS) Adawax 280, comercialmente disponible de Rohm & Haas.

ES 2 311 709 T3

TABLA 1								
Muestra n°	Control 1	Control 2	1	2	3	4	5	6
PP (%)	100	91,80	95,80	94,80	93,80	92,80	87,80	87,80
MA-g-PP (%)		5,00					5,00	7,00
EBS(%)			1,00	2,00	3,00	4,00	4,00	2,00
Organo- arcilla(%)			3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Estabili- zador (%)		0,20	0,02	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
MFR a 2,16 kg(dg/10min)	4,0	4,4			4,4			
Tracción								
limite de alarg. (MPa/ kpsi)	36,2/5,25	36,3/5,26	35,8/5,19	36,1/5,24	35,6/5,16	36,1/5,23	34,4/4,99	35,5/5,15
cesión al alarg. (%)	11,3	9,6	8,6	7,8	7,3	7,3	7,2	7,5
alarg. a la rotura (%)	40	92	79	106	131	111	69	89
Flexión								
Resistencia (MPa/kpsi)	47,7/6,92	48,9/7,09	50,3/7,30	50,8/7,37	50,6/7,35	51,3/7,44	49,4/7,16	50,6/7,34
Módulo (MPa/kpsi)	1475/214	1586/230	1662/241	1724/250	1779/258	1772/257	1696/246	1696/246
Aumento de módulo (%)	-	7	13	17	21	20	15	15
Impacto Izod con entalla [J/m(pie lib/pulg)]	26,7(0,5)	32,0(0,6)	37,4(0,7)	48,0(0,9)	64,1(1,2)	58,7(1,1)	42,7(0,8)	37,4(0,7)
contenido de cenizas (%)	0	1,57	1,84	1,85	1,83	1,83	1,80	1,86

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de muestras obtenidas con y sin MA-g-PP y con cantidades variables de EBS. Los datos muestran que el impacto Izod con entalla es mejorado y que la mejora del módulo es mucho mayor con EBS respecto a MA-g-PP, aún a niveles de EBS inferiores. Estos beneficios se producen aún cuando el valor MFR de la muestra 3 no se modifica con respecto al MFR de resina. La mejora del módulo sin un cambio de MFR que lo acompañe es significativo debido a que indica que el EBS no funciona como un plastificante (rebaja el módulo y aumenta el ratio de flujo en fusión). Por contra los datos implican que el EBS ayuda a obtener significativa intercalación de arcilla. Esta conclusión es soportada por observaciones de microscopía óptica.

Cuando EBS se combina con MA-g-PP (muestras 5 y 6 en la Tabla 1) las propiedades físicas indican que no existe sinergia. En efecto, la adición de MA-g-PP compromete las propiedades respecto a los materiales formulados con justo EBS. Por ejemplo, la muestra 5 tiene un módulo, resistencia e Izod con entalla inferior respecto a la muestra 4.

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra el efecto sobre las propiedades físicas del producto de nanocompuesto cuando se utiliza monoestearato de glicerol (GMS) como el agente de intercalación, con o sin MA-g-PP.

Estas muestras se formularon y luego se moldearon por inyección para obtener barras de tracción ASTM como se describe en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de cada muestra se dan en la Tabla 2.

ES 2 311 709 T3

El PP, MA-g-PP, organoarcilla y estabilizador fueron los mismos que en el ejemplo 1.

TABLA 2				
Muestra n°	Control 1	Control 2	1	2
PP(%)	100	91,80	95,80	94,80
MA-g-PP(%)		5,00		
GMS (%)			1,00	2,00
Organo- arcilla (%)		3,00	3,00	3,00
Estabilizador (%)		0,20	0,20	0,20
MFR a 2,16 kg (dg/10 min)	4,0	4,4	4,0	
Tracción				
Limite de alarg. (MPa/ kpsi)	36,2/5,25	36,3/5,26	36,2/5,25	36,3/5,26
Cesión al alarg. (%)	11,3	9,6	9,1	8,9
Alarg. a la rotura (%)	40	92	107	103
Flexion				
Módulo (MPa/kpsi)	1475/214	1586/230	1703/247	1655/240
Resistencia (MPa/kpsi)	47,7/6,92	48,9/7,09	49,8/7,23	49,9/7,24
Aumento del módulo (%)	-	7	15	12
Izod con entalla [Jm(pie- lb/pulg.)	26,7(0,5)	32,0(0,6)	37,4(0,7)	42,7(0,8)
Contenido de cenizas (%)	0	1,57	1,83	1,83

ES 2 311 709 T3

TABLA 2 - continuacion				
Muestra n°	3	4	5	6
PP(%)	93,50	92,80	87,80	87,80
MA-g-PP(%)			5,00	7,00
GMS (%)	3,00	4,00	4,00	2,00
Organo- arcilla (%)	3,00	3,00	3,00	3,00
Estabilizador (%)	0,20	0,20	0,20	0,20
MFR a 2,16 kg (dg/10 min)				
Tracción				
Limite de alarg. (MPa/ kpsi)	35,3/5,12	34,5/5,00	34,1/4,94	36,5/5,16
Cesión al alarg. (%)	8,9	8,7	9,6	9,1
Alarg. a la rotura (%)	126	104	120	64
Flexion				
Módulo (MPa/kpsi)	1661/241	1641/238	1489/216	1572/228
Resistencia (MPa/kpsi)	47,8/6,94	46,9/6,80	45,0/6,53	48,0/6,96
Aumento del módulo (%)	13	11	1	7
Izod con entalla [Jm(pie- lb/pulg.)	53,4(0,5)	53,4(1,0)	37,4(0,7)	26,7(0,5)
Contenido de cenizas (%)	1,85	1,97	2,08	2,19

Los resultados del módulo mostrados en la Tabla 3 para muestras que contienen GMS como el único aditivo funcionalizado (muestras 1-4) son todos mejores que la muestra que contiene MA-g-PP como el único aditivo funcionalizado (Control 2). El impacto Izod con entalla es también mejor. Los datos muestran que la combinación de GMS y MA-g-PP (muestras 5 y 6) fue perjudicial para la prestación respecto al GMS solo.

Ejemplo 3

Este ejemplo proporciona una comparación entre las propiedades físicas de los nanocompuestos obtenidos con las mismas cantidades de tres agentes de intercalación amídicos y los de nanocompuestos obtenidos con MA-g-PP y sin agente intercalante.

Las muestras se obtuvieron y moldearon para formar barras de tracción ASTM como se describe en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de cada muestra se muestran en la Tabla 3.

ES 2 311 709 T3

El PP, MA-g-PP, organoarcilla y estabilizador son los mismos que en el ejemplo 1. La amida grasa saturada de Kemamide B se deriva de una mezcla de ácidos araquídico y behénico. La amida secundaria Kemamide S-180 es una amida grasa sustituida derivada de ácido esteárico y estearil amina. Ambos se encuentra en el comercio de Crompton Corporation.

TABLA 3					
Muestra n°	Control 1	Control 2	1	2	3
PP(%)	100	91,80	94,80	94,80	94,80
MA-g-PP(%)		5,00			
Kemamide B (%)			2,00		
Kemamide S180 (%)				2,00	
EBS (%)					2,00
Organo-arcilla (%)		3,00	3,00	3,00	3,00
Estabilizador (%)		0,20	0,20	0,20	0,20
MFR a 2,16 kg (dg/10 min)	4,0	5,2	4,6	4,8	4,6
Tracción					
Límite de alarg. (MPa/kpsi)	36,2/5,25	35,4/5,14	34,5/5,01	34,1/4,95	34,9/5,06
Cesión al alarg. (%)	11,3	9,3	8,8	8,9	7,8
Alarg. a la rotura (%)	40	72	95	81	98
Flexión					
Módulo (MPa/kpsi)	1475/214	1544/224	1613/234	1579/229	1689/245
Resistencia (MPa/kpsi)	47,7/6,92	47,8/6,94	47,6/6,91	47,1/6,83	49,1/7,12
Aumento del módulo (%)	-	5	9	7	14
Izod con entalla [Jm(pie-lb/pulg.)]	26,7(0,5)	32,0(0,6)	37,4(0,7)	37,4(0,7)	48,0(0,9)
Contenido de cenizas (%)	0	1,94	1,77	1,78	1,80

ES 2 311 709 T3

La muestra 3 que contiene EBS como un agente de intercalación proporcionó la mayor mejora en el módulo, pero todos los agentes de intercalación amídicos proporcionaron mayor mejora que el control 2.

5 Ejemplo 4

Este ejemplo muestra los efectos de varios otros tipos de agentes intercalantes sobre las propiedades físicas de las muestras.

10 Se prepararon las muestras y se moldearon por inyección para obtener barras de tracción ASTM como se describe en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de las muestras se ofrecen en las Tablas 4 y 5.

15 El PP, MA-g-PP, organoarcilla, y el estabilizador son los mismos que en el ejemplo 1. STS es sorbitan tristearato Glycomul TS K, comercialmente disponible de Lonza Inc. Sorbitan monoestearato Lonzest SMS se encuentra en el comercio procedente de Lonza Inc. Alcohol etílico de estearamida Abriflo 65 se encuentra en el comercio procedente de Abril Industrial Waxes LTd. Hidroxiamida Paracin 220 e hidroxiamida Paricin 285 son hidroxiamidas alifáticas que se encuentra en el comercio procedentes de CasChem Inc.

20

TABLA 4					
Muestra n°	Control 1	Control 2	1	2	3
25 PP (%)	100	91,80	94,80	94,80	94,80
MA-g-PP (%)		5,00			
GMS %			2,00		
STS (%)				2,00	
30 SMS (%)					2,00

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 311 709 T3

	Organo- arcilla (%)		3,00	3,00	3,00	3,00
5	Estabilizador (%)		0,20	0,20	0,20	0,20
10	MFR a 2,16 kg (dg/10 min)	4,0	5,2	5,0	5,3	5,1
	Tracción					
15	Límite de alarg. (MPa/ kpsi)	36,2/5,25	35,4/5,14	34,3/4,98	34,7/5,03	34,7/5,03
20	Cesión al alarg. (%)	11,3	9,3	9,1	9,1	7,8
	Alarg. a la rotura (%)	40	72	135	104	130
25	Flexión					
	Módulo (MPa/kpsi)	1475/214	1544/224	1641/238	1613/234	1744/253
30	Resistencia (MPa/kpsi)	47,7/6,92	34,5/6,94	47,5/6,89	48,0/6,96	49,8/7,23
35	Aumento del módulo (%)	-	5	11	9	18
	Izod con entalla [Jm(pie- lb/pulg.)	26,7(0,5)	32,0(0,6)	37,4(0,7)	37,4(0,7)	37,4(0,7)
40						
45	Contenido de cenizas (%)	0	1,94	1,76	1,81	1,80

	TABLA 5					
55	Muestra n°	Control 1	Control 2	1	2	3
	PP(%)	100	91,80	94,80	94,80	94,80
	MA-g-PP(%)		5,00			
60	Paricin 285 (%)			2,00		
65	Paricin 220 (%)				2,00	

ES 2 311 709 T3

	Abriflo 65 (%)					2,00
5	Organo-arcilla (%)		3,00	3,00	3,00	3,00
10	Estabilizador (%)		0,20	0,20	0,20	0,20
15	MFR a 2,16 kg (dg/10 min)		5,2			5,3
	Tracción					
20	Límite de alarg. (MPa/kpsi)	36,2/5,25	35,4/5,14	36,5/5,29	35,9/5,20	34,7/5,04
25	Cesión al alarg. (%)	11,3	9,3	7,7	7,7	8,7
	Alarg. a la rotura (%)	40	72	100	120	89
30	Flexión					
	Módulo (MPa/kpsi)	1475/214	1544/224	1813/263	1862/270	1675/243
35	Resistencia (MPa/kpsi)	47,7/6,92	47,8/6,94	52,5/7,61	52,5/7,61	48,1/6,97
40	Aumento del módulo (%)	-	5	23	26	14
45	Izod con entalla [Jm(pie-lb/pulg.)]	26,7(0,5)	32,0(0,6)	48,0(0,9)	53,4(1,0)	37,4(0,7)
50	Contenido de cenizas (%)	0	1,94	1,96	1,86	1,90

Los datos muestran que ambos productos de Paricin proporcionan la misma mejora de módulo que EBS. Todas las muestras formuladas con agentes de intercalación tienen superior mejora de módulo que el Control 2.

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra los efectos de agentes de intercalación del tipo polietileno oxidado sobre las propiedades físicas de las muestras.

Las muestras se obtuvieron y moldearon por inyección para formar barras de tracción ASTM como se describe en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de las muestras se ofrecen en la Tabla 6.

El PP, MA-g-PP, organoarcilla y estabilizadores fueron los mismos que en el ejemplo 1. La cera de PE oxidada AC 656 tiene un punto de goteo de 98°C, una viscosidad (cps) de 185 a 140°C, y un número ácido de 15. La cera de HDPE oxidada AC 395 tiene un punto de goteo de 137°C, una viscosidad de 2500 a 150°C y un número ácido de 41. La cera

ES 2 311 709 T3

de HDPE oxidada AC 316 tiene un punto de goteo de 140°C, una viscosidad de 8500 a 150°C y un número ácido de 16. AC 645 es una cera de PE oxidado/copolímero EVA oxidado (<30%/>70%). Todos se encuentran en el comercio procedentes de Honeywell.

TABLA 6						
Muestra n°	Control 1	Control 2	1	2	3	4
PP(%)	100	91,8	94,80	94,80	94,80	94,80
MA-g-PP(%)		5,00				
AC 656 (%)			2,00			
AC 645 (%)				2,00		
AC 395 (%)					2,00	
AC 316 (%)						2,00
Organo-arcilla (%)		3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Estabilizador (%)		0,2	0,20	0,20	0,20	0,20
Tracción						
Límite de alarg. (MPa/kpsi)	36,2/5,25	35,5/5,14	34,3/4,97	34,9/5,06	35,3/5,12	35,6/5,17
Alarg. a la rotura (%)	40	72	100	120	110	120
Cesión al alarg. (%)	11,3	9,3	9,8	9,5	9,0	9,0
Flexión						
Módulo (MPa/kpsi)	1475/214	1544/224	1544/224	1648/239	1703/247	1724/250
Resistencia (MPa/kpsi)	47,7/6,92	47,8/6,94	46,7/6,78	49,1/7,12	50,5/7,33	50,7/7,35
Aumento del módulo (%)	-	5	5	12	15	17
Izod con entalla [Jm(pie-lb/pulg.)]	26,7(0,5)	32,0(0,6)	32,0(0,6)	37,4(0,7)	37,4(0,7)	37,4(0,7)
Contenido de cenizas (%)	0	1,94	1,74	1,78	1,76	1,78

Ejemplo 6

Este ejemplo proporciona una comparación entre las propiedades físicas de un nanocompuesto obtenido con una arcilla que se ha tratado con un compuesto de amonio cuaternario y una arcilla sin modificar, utilizando el mismo agente de intercalación.

Las muestras se obtuvieron y moldearon para formar barras de tracción ASTM como se ha descrito en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de las muestras se dan en la Tabla 7. El PP, estabilizador, organoarcilla y EBS son los mismos que en el ejemplo 1. Arcilla de montmorillonita purificada sin modificar Nanocor PGW se encuentra en el comercio procedente de Nanocor Inc.

ES 2 311 709 T3

TABLA 7			
Muestra n°	Control 1	1	2
PP (%)	100	94,80	94,80
EBS (%)		2,00	3,00
Organo-arcilla (%)		3,00	
Nanocor PGW (%)			2,00
Estabilizador (%)		0,20	0,20
Tracción			
Limite de alarg. (MPa/ kpsi)	36,2/5,25	35,4/5,14	34,7/5,03
Cesión al alarg. (%)	11,3	7,7	9,0
Alarg. a la rotura (%)	40	123	85
Flexion			
Resistencia (MPa/kpsi)	47,7/6,92	51,4/7,46	49,2/7,13
Módulo (MPa/kpsi)	1475/214	1806/262	1682/244
Izod con entalla [Jm(pie-lb/pulg.)	26,7(0,5)	58,7(1,1)	58,7(1,1)
Contenido de cenizas (%)	0	1,79	1,18

Las propiedades de las arcillas tratadas y sin tratar se comparan gráficamente en la figura 1. Los módulos de la resina, la arcilla sin tratar, y la organoarcilla se relacionan linealmente. La mejora del módulo de la arcilla sin tratar con EBS es igual que la mejora del módulo de la organoarcilla con EBS sobre una base compensada del contenido de cenizas, a pesar de la peor dispersión de la arcilla sin tratar determinado con microscopía óptica.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra el efecto sobre las propiedades físicas de un nanocompuesto de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) cuando se utiliza SMS como agente intercalante.

Las composiciones mostrada en la Tabla 8 se obtuvieron sobre una extrusora de doble tornillo co-giratorio Co-perion a una temperatura del cilindro de 200°C y 600 RPM. Las muestras se moldearon por inyección para formar barras de tracción ASTM sobre una máquina de moldeo Battenfeld a una temperatura del cilindro de 177°C (350°F), una temperatura del molde de 32°C (90°F), y una velocidad de inyección de 12,7 mm/seg. (0,5 pulgada/seg.). Las propiedades físicas de cada muestra se dan en la Tabla 8.

La organoarcilla y el estabilizador fueron los mismos que en el ejemplo 1. El LLDPE contuvo propileno y buteno-1 como los comonomeros y se encuentra en el comercio procedente de Daelim Industrial Co., Ltd. SMS se describe en el ejemplo 4. El copolímero de etileno/anhídrido maleico AC 575 se encuentra en el comercio procedente de Honeywell.

ES 2 311 709 T3

TABLA 8				
Muestra n°	Control 1	Control 2	Control 3	1
LLDPE (%)	100	95,80	91,80	91,80
AC 575			4,00	
SMS (%)				4,00
Organo- arcilla (%)		4,00	4,00	4,00
Estabilizador (%)		0,20	0,20	0,20
Tracción				
Resistencia max. (MPa/ kpsi)	15,6/2,26	13,6/1,97	15,1/2,20	14,5/2,10
Alarg. a la rotura (%)	500+	450	500+	500+
Flexión Módulo (MPa/kpsi)	282/40,9	323/46,8	322/46,7	324/47,0
Resistencia (MPa/kpsi)	10,7/1,55	11,7/1,70	12,1/1,75	11,7/1,69
Aumento de módulo (%)	-	14	14	15
Contenido de cenizas (%)	-	2,22	2,39	2,42

Los datos muestran que el producto de nanocompuesto tiene el módulo aumentado sin efecto negativo sobre la resistencia del producto cuando se utiliza monoestearato de sorbitan como el agente intercalante. Como se muestra mediante una micrografía óptica por transmisión de luz, la dispersión óptica de las partículas de arcilla en la Muestra 1 fue mejor que la de los Controles 2 y 3, aún cuando las propiedades físicas fueron similares. Esta propiedad debe tomarse en consideración en aplicaciones en donde es importante el aspecto, por ejemplo en la fabricación de films.

Otras características, ventajas y realizaciones del invento aquí descrito resultarán fácilmente evidentes para los expertos en el arte después de la lectura de la descripción que preceden. A este respecto, si bien se han descrito con detalle considerable realizaciones específicas del invento, pueden efectuarse variaciones y modificaciones de estas realizaciones sin apartarse del espíritu y alcance del invento tal como se describe y reivindica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un nanocompuesto poliolefínico que comprende mezclar en fusión conjuntamente mediante la formación de una composición (a) una poliolefina y (b) una arcilla esmectita y por lo menos un agente intercalante que es un sólido a temperatura ambiente y se elige del grupo constituido por (i) ésteres de ácido carboxílico sustituidos por hidroxilo, (ii) amidas, (iii) amidas sustituidas por hidroxilo y (iv) poliolefinas oxidadas, en donde la relación del agente intercalante frente a la arcilla es de por lo menos 1:3, basado en el contenido de cenizas de la arcilla.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la poliolefina (a) es un homopolímero de propileno.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la poliolefina (a) es un homopolímero de etileno.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la poliolefina (a) es un copolímero de etileno y una α -olefina C_4 - C_8 .

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la arcilla esmectita es montmorillonita.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente intercalante es un éster de ácido carboxílico sustituido por hidroxilo.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el éster de ácido carboxílico sustituido por hidroxilo es monoestearato de sorbitan.

8. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el éster de ácido carboxílico sustituido por hidroxilo es monoestearato de glicerol.

9. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el éster de ácido carboxílico sustituido por hidroxilo es triestearato de sorbitan.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente intercalante es una amida.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el agente intercalante es bis-estearamida de etileno.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente intercalante es una amida sustituida por hidroxilo.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el agente intercalante es etanolestearamida.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente intercalante es una poliolefina oxidada.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde la poliolefina oxidada es cera de polietileno oxidada.

16. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde la poliolefina oxidada es una cera polimérica de polietileno/polivinil acetato oxidada.

FIG. 1

