



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 361 449**

② Número de solicitud: 200931113

⑤ Int. Cl.:

C08K 3/28 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

B29C 70/26 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **04.12.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2011**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
17.06.2011

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Autónoma de Madrid (Titular al 50 %)

⑦ Inventor/es: **Naffakh Cherradi-Hadi, Mohamed;**
Zamora Abanades, Félix;
López Fernández, Vicente y
Gómez Rodríguez, María de los Ángeles

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Materiales nanocompuestos de polipropileno y nitruros de carbono, procedimiento para su obtención y aplicaciones.**

⑤ Resumen:

Materiales nanocompuestos de polipropileno y nitruros de carbono, procedimiento para su obtención y aplicaciones. La presente invención se refiere a un material nanocompuesto que comprende una matriz polimérica de polipropileno y nanopartículas de nitruro de carbono, con forma esférica o elipsoidal, a su procedimiento de obtención y a sus usos en la fabricación de artículos termoplásticos, ultraligeros y ultraduros.

ES 2 361 449 A1

DESCRIPCIÓN

Materiales nanocompuestos de polipropileno y nitruros de carbono, procedimiento para su obtención y aplicaciones.

La presente invención se refiere a un material nanocompuesto que comprende una matriz polimérica de polipropileno y nanopartículas de nitruro de carbono, a su procedimiento de obtención y a sus usos en la fabricación de artículos termoplásticos.

10 **Estado de la técnica anterior**

El avance de las sociedades modernas siempre ha estado asociado al desarrollo y mejora de los materiales. La obtención de mejores prestaciones (resistencia, ligereza, durabilidad, etc.) y la necesidad de combinar muchas de estas propiedades en un único material, dieron lugar al desarrollo de materiales multifuncionales que combinan en su estructura materiales de muy diferentes características y prestaciones. Entre estos nuevos materiales se encuentran los denominados nanocompuestos o nanocomposites poliméricos, los cuales incorporan nanopartículas a nivel nanométrico y ofrecen opciones competitivas en el mercado de materiales.

El polipropileno es uno de los polímeros de mayor consumo, que más interés científico y tecnológico ha despertado en el campo de los compuestos y los nanocompuestos poliméricos, debido a su bajo coste y gran versatilidad, tanto en el referente a sus procesos de transformación como a sus aplicaciones. Su éxito reside por un lado en sus excelentes propiedades intrínsecas y, por otro, en el continuo avance en sus procesos de fabricación, lo que le permite adaptarse y ser adaptado para cubrir las necesidades de todo tipo de mercados.

En 1954, Natta desarrolló, a partir de los catalizadores descritos por Ziegler en el año 1953, unos catalizadores capaces de producir polipropilenos de elevado peso molecular, además de con un alto control de la tacticidad. Así, modificando las condiciones de polimerización es posible obtener tres tipos de polipropileno (PP) con diferente tacticidad: isotáctico, sindiotáctico y atáctico. Las propiedades de cristalinidad en PP isotáctico hacen, que tanto él como sus derivados, encuentren aplicaciones en múltiples sectores industriales como son el envase y embalaje (tapones, botellas, filmes, tubos...), automoción (parachoques, salpicaderos, baterías...), electrodomésticos, canalizaciones, mobiliario, juguetes, construcción, textil, agricultura, etc.

Con el propósito de mejorar algunas de las propiedades del polipropileno o reducir su coste, es común que se rellenen con cargas minerales tales como fibra de vidrio, talco, mica, carbonato de calcio, sílice y arcillas minerales, etc., formando así materiales compuestos o composites. En estos materiales, el polímero y los aditivos no se dispersan homogéneamente a nivel nanométrico sino a nivel micrométrico. El porcentaje del refuerzo suele estar por encima del 10% lo que permite generalmente mejorar de manera notable las propiedades mecánicas tales como la rigidez, pero en contra, reduce la tenacidad, la transparencia y la calidad superficial, a la vez que aumenta el peso y la viscosidad del fundido. Es conocido que en el caso del polipropileno, no existe una gran afinidad entre las partículas polares de carga y la matriz no polar, por lo que las interacciones entre las dos fases son muy limitadas. Sin embargo, la interfase se puede modificar mediante tratamientos superficiales adecuados que consisten en uso de moléculas de carácter dual, con una parte polar capaz de algún tipo de interacción con la superficie de la carga mineral y un sustituyente orgánico susceptible de interactuar de alguna manera con la matriz de polipropileno. La fuerza de interacción con la matriz puede variar desde lo necesario para mejorar la mojabilidad de la superficie de la carga mediante la reducción de energía superficial como en el caso de lubricantes o dispersantes, hasta favorecer el enmarañamiento de las moléculas poliméricas al nivel de la partícula o, en caso extremos, generar enlaces químicos con la matriz (agentes de acoplamiento).

Los nanocompuestos son una nueva forma de materiales compuestos. El polímero se rellena con partículas que tienen al menos una dimensión en el intervalo nanométrico. Si las tres dimensiones de la partícula son nanométricas, la nanopartícula se define isodimensional (ej. silsesquioxanos (POSS), nanopartículas de fulerenos inorgánicos esféricas (IF-WS₂), etc. Sin embargo, en muchos productos comerciales, las etapas de modificación y dispersión de las nanocargas siguen jugando un papel fundamental para el procesamiento de estos materiales a gran escala.

Por consiguiente, existe la necesidad de una alternativa en la búsqueda de materiales que podrían emplearse para producir nuevos nanocompuestos poliméricos avanzados mediante métodos sencillos. Estudios realizados en otros sistemas basados en nanopartículas esféricas lubricantes de fulerenos inorgánicos de tipo WS₂ han mostrado resultados espectaculares en cuanto a la mejora de las propiedades físicas, en general, de distintas matrices poliméricas (polipropileno [Naffakh *et al.*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 45, 2309-2321 (2007)], nylon-6 [Naffakh, M.; Gómez, M. A.; Jiménez, I. Patente P200930434, CSIC, España (2009)] y polisulfuro de fenileno [Naffakh *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* 113,10104-10111 (2009)]).

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un material nanocompuesto que comprende una matriz polimérica de polipropileno y nanopartículas de nitruro de carbono preferiblemente de geometría elipsoidal o esférica, también proporciona su procedimiento de obtención y sus usos en la fabricación de artículos termoplásticos.

ES 2 361 449 A1

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material que comprende:

- a. Una matriz polimérica que comprende polipropileno y,
- 5 b. nanopartículas de nitruro de carbono.

La matriz polimérica de polipropileno pertenece a la familia de las poliolefinas.

10 La matriz puede ser cualquier derivado de polipropileno, es decir, homopolímero, copolímero, o combinación de 2 ó más polímeros siendo al menos uno de ellos polipropileno y el otro un polímero termoplástico. Siendo dicho polímero termoplástico conocido por cualquier experto en la materia.

15 Se entiende por “copolímero” en la presente invención por una macromolécula compuesta por dos o más unidades repetitivas distintas, denominadas monómeros, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos, los monómeros que forman el copolímero pueden distribuirse de forma aleatoria o periódica.

20 El polímero de polipropileno en una realización preferida es de tipo isotáctico. Este polipropileno isotáctico es un homopolímero que está constituido por propileno como unidad monomérica, el polímero está constituido por estos monómeros enlazados por el carbono quiral en la misma posición, lo que hace que el polipropileno isotáctico sea de mayor interés industrial debido a sus mejores propiedades mecánicas, que se derivan principalmente de una mayor cristalinidad. Además, presenta una gran durabilidad, alta resistencia química y buen aislamiento eléctrico.

25 Las nanopartículas de nitruros de carbono en una realización preferida se seleccionan de la lista que comprende nitruros de carbono, siendo estos nitruros de carbono seleccionados entre C_3N_4 , CN o cualquiera de sus combinaciones.

Preferiblemente el contenido de nanopartículas es inferior al 10% en peso total del material, y más preferiblemente este contenido inferior al 2%.

30 Las nanopartículas de nitruro de carbono pueden tener cualquier forma geométrica, siendo preferiblemente de geometría esférica o elipsoidal, pudiendo haber una mezcla de partículas con ambas geometrías.

En otra realización preferida las nanopartículas de nitruro de carbono tienen un tamaño inferior a 500 nm. Y en una realización más preferida estas nanopartículas tienen un tamaño inferior a 300 nm.

35 Debido a que las partículas de relleno de la matriz de polipropileno son de dimensiones del orden de nanómetros el material se considera un material nanocompuesto.

40 El uso de nitruros de carbono como refuerzos ligeros esta sustentado en las propiedades intrínsecas que caracterizan estos nanorefuerzos, ligadas a su estructura química y su forma esférica o elipsoidal, las cuales permiten evitar los problemas de anisotropía igual que las de las partículas laminares, y también porque en el procedimiento de obtención, el mezclado y la dispersión de partículas casi esféricas es mucho mejor que las partículas laminares o fibrosas, como es el caso de los nanotubos o las nanofibras. Debido a la dureza de los nitruros de carbono se consiguen materiales ultraduros y al mismo tiempo ultraligeros.

45 El material, una realización preferida puede incluir además aditivos, cargas o cualquiera de sus combinaciones. Los aditivos empleados puede ser cualquier aditivo utilizado habitualmente en la industria del plástico. Siendo en una realización aún más preferida dichos aditivos seleccionados entre compatibilizantes, dispersantes, plastificantes, colorantes, retardantes de llama, antioxidantes, nucleantes, o cualquiera de sus combinaciones.

50 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto de polipropileno y nanopartículas de nitruros de carbono, que se procesa mediante el mezclado físico desde el estado fundido de la matriz polimérica con las nanopartículas de nitruros de carbono, pudiéndose realizar en una sola etapa, sin necesidad de añadir modificantes (o compatibilizantes) o surfactantes. No obstante, su adición puede reducir los 55 tiempos de procesado.

Estas nanopartículas ofrecen una mejora en las propiedades térmicas y mecánicas de la matriz polimérica sin sacrificar la procesabilidad.

60 Preferiblemente el procesado se lleva a cabo a temperaturas menores a 300°C, y más preferiblemente a temperaturas menores de 220°C.

65 Siendo los métodos para realizar el procesado los usados en la industria del plástico, y son seleccionados preferiblemente de la lista que comprende inyección, extrusión, termoconformado, moldeo por soplado o rotacional, hilado, calandrado y laminación. Y más preferiblemente el método de procesado se selecciona entre: moldeo, extrusión o inyección.

El hecho de que el procedimiento de obtención de los materiales nanocompuestos de la presente invención esté basado en un procesado desde el estado fundido, hace que sea un procedimiento medioambientalmente compatible con los procesos industriales.

5 Además, presenta la ventaja de que el procedimiento de obtención de estos materiales nanocompuestos se puede realizar en una sola etapa, y sin la necesidad de añadir modificantes o surfactantes, de añadirse, se pueden añadir de manera sencilla en la cámara de mezclado. Y el hecho de poderse realizar este procedimiento de polimerización “*in situ*”, no presenta los inconvenientes del uso de disolventes orgánicos, y es compatible con los procesos industriales.

10 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del material descrito anteriormente para la fabricación de artículos termoplásticos.

Los artículos de la presente invención pueden ser filamentos, fibras, películas de capa única o multicapa, varillas o tubos o cualquier otra forma geométrica o factor de forma aplicables al sector del polipropileno.

15 En cuanto a las características finales de los productos, dentro de alcance de la presente invención, intervienen diferentes factores, como son su diseño o las propiedades fisicoquímicas de los materiales que lo constituyen. En el caso de composiciones de polipropileno, estas propiedades vienen condicionadas principalmente por factores de naturaleza química (tipo de polímero, arquitectura molecular, presencia de partículas de C_3N_4 , etc) y por las condiciones de procesado. Estas últimas influyen las tensiones residuales presentes en el producto y en la estructura y morfología obtenida en el material (orientación, grado de dispersión, porcentaje de cristalinidad, tamaño esferulítico, etc.). Todas estas variables químicas y morfológicas están interrelacionadas mediante el procesado y son las que determinan las propiedades finales de un producto. En la presente invención el entendimiento de las relaciones estructura-procesado ha sido fundamental a la hora de mejorar las propiedades finales mediante el procedimiento empleado en la presente invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

35 Figura 1. Muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido del nanocompuesto de polipropileno con un 1% de C_3N_4 .

Figura 2. Muestra la distribución de tamaño de partículas C_3N_4 .

40 Figura 3. Muestra la variación de la temperatura de cristalización del polipropileno en función de la velocidad de enfriamiento y en función de la concentración de C_3N_4 .

Figura 4. Muestra la variación de la actividad nucleante (φ) y de la Eficiencia de Nucleación (EN) con la concentración de C_3N_4 , de acuerdo a los modelos de Fillon y Dobrevá, para los nanocompuestos de polipropileno.

45 Figura 5. Muestra el registro dinámico del módulo de almacenamiento.

Figura 6. Muestra el registro dinámico del factor de pérdida de los nanocompuestos de polipropileno a 1 Hz.

50 Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del material compuesto con una matriz polimérica de polipropileno con relleno de nanopartículas de nitruro de carbono.

55 Ejemplo 1

Procesado de materiales nanocompuestos de matriz de polipropileno con partículas de C_3N_4

60 Se han obtenido nuevos nanocompuestos poliméricos mediante la incorporación de distintas concentraciones de partículas de nitruros de carbono a la poliolefina de mayor uso industrial, el polipropileno isotáctico. Según se describe en el artículo de Vicente López *et al*, *ACS Nano*, 3 (11) 3352-3357 (2009). Los nitruros de carbono empleados fueron sintetizados en el laboratorio en condiciones suaves de síntesis solvotermal que proporcionó un nuevo material con propiedades físicas excepcionales. Esto es, por reacción entre 1,3,5 triclorotriazina 1.0 gr (5.4 mmol) con azida sódica 1.5 gr (23.1 mmol) en 30 mL de tolueno seco todo ello en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento de teflón, a una temperatura de 230°C y una presión máxima de trabajo de 1.2 Bar durante 20 horas. Los tamaños obtenidos muestran un diámetro medio comprendido en un rango de 1 nm a 4 μ m y un contenido medio de nanopartículas de diámetros 1-2 nm del 20% en peso respecto al sólido inicial.

ES 2 361 449 A1

Las formulaciones basadas en polipropileno isotáctico y las partículas de nitruro de carbono de tipo C_3N_4 a composiciones entre el 0,1 y el 2% en peso, fueron preparadas mediante mezcla en estado fundido en una micro-extrusora (Thermo-Haake Minilab system), empleando las siguientes condiciones óptimas de procesado: temperatura = 210°C, tiempo = 10 min y velocidad de los tornillos = 150 rpm. Posteriormente, las mezclas resultantes se moldearon por compresión en una prensa de platos calientes, en forma de películas de 0,5 mm de espesor. Las diferentes muestras de nanocompuestos presentaron una estabilidad térmica similar a la del polipropileno puro, lo que es indicativo de que el método de preparación y la concentración de C_3N_4 no afectaron en gran medida la matriz polimérica.

10 Ejemplo 2

Análisis de la dispersión de partículas de C_3N_4 en una matriz de polipropileno

Se analiza una muestra del nanocompuesto obtenido en el ejemplo 1, la Figura 1 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de un nanocompuesto con un 1% de C_3N_4 fracturado en nitrógeno líquido, en la que se observa una buena dispersión de C_3N_4 en la matriz de polipropileno (Figura 2). Las dimensiones de las partículas alcanzan tamaños desde 100 hasta 300 nm, con un valor principal del orden de 190 nm y una desviación estándar de 35 nm. Teniendo en cuenta, las dimensiones iniciales de las partículas, los resultados obtenidos parecen indicar, o bien que las partículas con mayores tamaños podrían liberar algunas de sus capas para alcanzar los tamaños observados en los nanocompuestos, o bien que no pueden incorporarse dentro de la matriz del polipropileno, bajo las condiciones de procesado mencionadas. Por otra parte, la presencia de dichas partículas no parece afectar la estructura cristalina del polipropileno. Estudios realizados mediante difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS) de los nanocompuestos cristalizados bajo las condiciones de cristalización dinámica que se detallan a continuación, muestran la aparición de las reflexiones asociadas a los planos cristalinos característicos del polimorfo monoclinico α del polipropileno puro.

Ejemplo 3

Análisis de las propiedades térmicas de los nanocompuestos de polipropileno

Las experiencias dinámicas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un calorímetro Mettler TA4000/DSC30 sobre nanocompuestos de polipropileno con concentraciones de C_3N_4 del 0,1, 0,5, 1 y 2% en peso. Las medidas se realizaron en cápsulas de aluminio cerradas, con un peso de la muestra comprendido entre 11 y 12 mg, en atmósfera inerte de nitrógeno.

El proceso de cristalización se realizó por enfriamiento desde el estado fundido a 210°C durante 5 minutos, hasta 30°C, a velocidades de 2, 5, 10 y 15°C/min, determinándose como temperatura de cristalización, T_c , la temperatura correspondiente al mínimo de la exoterma asociada a dicho proceso. Posteriormente, las muestras se sometieron a un proceso de calentamiento a distintas velocidades (2, 5 y 10°C/min) para calcular la temperatura de fusión y la entalpia correspondiente a cada endoterma. Para estimar la cristalinidad de cada muestra se empleó un valor de 177 J/g asociado al polipropileno monoclinico 100% cristalino.

Los resultados obtenidos muestran el efecto nucleante de C_3N_4 sobre la cristalización del polipropileno, habiéndose encontrado que, independientemente de la velocidad de enfriamiento, se observa en todos los casos un aumento de la temperatura de cristalización con la concentración de C_3N_4 , especialmente a composiciones del 2% que alcanzan un aumento de 6°C (Figura 3). Esto indica un aumento de la velocidad de cristalización de la matriz polimérica, lo que puede traducirse en una reducción de los ciclos de procesado y, como consecuencia, en un ahorro significativo del coste de los productos acabados. De la misma manera, la cristalinidad de la matriz polimérica experimenta un aumento del orden del 9% con el aumento de la concentración de C_3N_4 (53% para el polímero puro y un 55, 56, 57 y 58% para los nanocompuestos con 0,1, 0,5, 1 y 2% de C_3N_4 , respectivamente). Por otra parte, se realizaron medidas de difracción a ángulos bajos SAXS con radiación sincrotrón de muestras cristalizadas desde el estado fundido en función de la temperatura para analizar la influencia C_3N_4 sobre la estructura lamelar del polipropileno. Los resultados obtenidos no muestran variaciones notables del largo espaciado del polipropileno a temperatura ambiente (15 nm para el polímero puro y 16 nm para el nanocompuesto con un 1% de C_3N_4). Es necesario mencionar que el largo espaciado puede definirse como la suma de los espesores de las laminillas cristalinas y de las zonas amorfas que se calcula mediante los máximos de difracción SAXS utilizando la corrección de Lorentz, es decir, multiplicando la intensidad por el factor s^2 y representando Is^2 frente al vector de dispersión s ($s = (2/\lambda) \cdot \text{sen}\theta$, siendo θ el ángulo de dispersión y λ la longitud de onda). Es bien conocido que los datos del largo espaciado y la cristalinidad se pueden emplear como una simple aproximación para obtener datos sobre el espesor de las laminillas cristalinas de los cristales del polipropileno. Por tanto, el aumento de la cristalinidad de los nanocompuestos puede correlacionarse con un aumento en el tamaño de los cristales del polipropileno en los nanocompuestos. En cuanto al análisis del proceso de fusión de los nanocompuestos subsiguiente a la cristalización dinámica desde el estado fundido, los resultados obtenidos no muestran variaciones notables de la temperatura de fusión del polipropileno.

Ejemplo 4

Eficiencia de nucleación de las partículas de C₃N₄

5 Es bien conocido que la capacidad de nucleación cristalina de un determinado agente nucleante puede venir dada por el aumento experimentado por la temperatura de cristalización, una de las metodologías más adecuadas, especialmente con fines comparativos, es la que considera la propia autonucleación de la matriz por la presencia de cristales de polipropileno, es decir, el denominado el modelo de Fillon (Fillon *et al. J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 31, 1395-1405 (1993)) que representa la situación ideal de nucleación cristalina del sistema. Considerando un valor de 140°C como la temperatura máxima autonucleación para el polipropileno (Marco *et al. J. Appl. Polym. Sci.* 84, 1669-1679 (2002)), se obtuvieron valores de eficiencia de nucleación (*EN*) desde un 3% hasta un 20% para las concentraciones desde el 0,1 hasta el 2% de C₃N₄, para una velocidad de enfriamiento de 10°C/min.

15 También, existe otro modelo muy extendido en la literatura y que se denomina modelo de Dobrev-Gutzow (Dobrev *et al. J. Non-Cryst. Solids* 162, 13-25 (1993)). Considera que cuando el proceso de cristalización se produce en un intervalo de temperaturas relativamente próximo a la temperatura de fusión, la barrera de potencial para el crecimiento cristalino es mucho más pequeña que la correspondiente al proceso de nucleación cristalina, y que, por lo tanto, la cristalización está gobernada por la etapa de nucleación cristalina. La actividad nucleante φ está directamente relacionada con la energía de adhesión entre el sustrato nucleante y la fase cristalina nucleada. Cuando el valor de φ se aproxima a 0, la actividad nucleante tiende a ser óptima, mientras que, por el contrario, cuando φ se aproxima a 1, la actividad nucleante tiende a ser nula, como ocurre en el caso de la nucleación homogénea. Los valores de φ obtenidos oscilan desde 0,99 para una concentración de C₃N₄ del 0,1% hasta 0,68 para la concentración del 2%. En la Figura 4 puede verse comparativamente la evolución tanto de la actividad nucleante (φ), como de la eficiencia de nucleación (*EN*), en función de la concentración para los nanocompuestos analizados en esta invención.

Ejemplo 5

Ensayos mecanodinámicos de los nanocompuestos de polipropileno

30 Las propiedades mecano-dinámicas para las series de nanocompuestos se midieron sometiendo una serie de probetas de geometría rectangular (~19,5×5×0,5 mm³) a deformaciones por tensión. El rango de temperatura utilizado fue desde -100°C hasta 100°C. En todos los casos se utilizó una velocidad de calentamiento de 2°C/min y se aplicó una fuerza dinámica de 6 N. Se fijó un desplazamiento máximo de 30 micras. Todas las medidas se llevaron a cabo a las frecuencias de 0,1, 1 y 10 Hz. En la Figura 4 se muestra la evolución del módulo de almacenamiento de los nanocompuestos con la temperatura. Tal como se puede apreciar, los nanocompuestos de esta invención, presentan un módulo de almacenamiento superior al del polímero puro en todo el intervalo de temperaturas estudiadas. A modo de ejemplo, a temperatura ambiente, los valores del módulo de almacenamiento obtenidos son de orden de 1300 MPa para el polipropileno puro y 1900 MPa para el nanocompuesto con un 0,1% de C₃N₄, lo que indica que las nanopartículas contribuyen a un aumento espectacular de la rigidez de la matriz polimérica. Esto es debido probablemente a la buena dispersión de las nanopartículas, lo que conduce a una mayor superficie de contacto partícula-polímero. En cuanto al efecto del porcentaje de las partículas, en los nanocompuestos el módulo de almacenamiento es similar independientemente de la concentración de C₃N₄. Este hecho parece indicar que en los nanocompuestos, las partículas no serían las responsables directas del incremento del módulo, sino que la rigidez de la interfase que se forma sería el factor dominante en el incremento del módulo de almacenamiento de los nanocompuestos. Por otra parte, la presencia de partículas C₃N₄ produce un aumento de la temperatura de deflexión térmica (heat deflection temperature, HDT) del polipropileno. El valor de HDT es una medida de la resistencia a la deformación del material bajo la influencia del esfuerzo a una temperatura elevada. Los valores de HDT a los que se hace referencia en esta memoria [Huang *et al., J. Appl. Polym. Sci.* 94, 1885-1890 (2004))] se refieren a la temperatura asociada al módulo de almacenamiento de 1300 MPa (*T*₁₃₀₀), es decir, el módulo de almacenamiento del polipropileno a 25°C. A modo de ejemplo, en la Figura 5 se puede apreciar que la incorporación del 0,1% de C₃N₄ produce un aumento de *T*₁₃₀₀ del polipropileno hasta 41°C.

55 Por ultimo, en la Figura 6 se representa la evolución del factor de pérdida (tan δ) en función de la temperatura y la concentración. Tal como se puede apreciar, la incorporación de C₃N₄ contribuye a la disminución del factor de pérdida del polipropileno, que podría relacionarse con la reducción de la movilidad de las cadenas de la matriz polimérica en presencia de estas partículas reforzantes.

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende:

- 5 a. Una matriz polimérica que comprende polipropileno y,
b. nanopartículas de nitruro de carbono.

10 2. Material según la reivindicación 1, donde la matriz polimérica es homopolímero, copolímero, o al menos dos polímeros termoplásticos.

15 3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las nanopartículas de nitruros de carbono, que se seleccionan entre: C_3N_4 , CN o cualquiera de sus combinaciones.

4. Material según la reivindicación 3, donde el contenido de nanopartículas es inferior al 10% en peso total del material.

20 5. Material según la reivindicación 4, donde el contenido de nanopartículas es inferior al 2% en peso total del material.

6. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las nanopartículas tienen una geometría elipsoidal o esférica.

25 7. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde las nanopartículas de nitruros de carbono tienen un tamaño inferior a 500 nm.

30 8. Material según la reivindicación 7, donde la nanopartículas de nitruros de carbono tienen un tamaño inferior a 300 nm.

9. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por comprender además aditivos, cargas o cualquiera de sus combinaciones.

35 10. Material según la reivindicación 9, donde los aditivos se seleccionan entre compatibilizantes, dispersantes, plastificantes, colorantes, retardantes de llama, antioxidantes, nucleantes, o cualquiera de sus combinaciones.

11. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende un procesado mediante el mezclado del polipropileno en estado fundido y las nanopartículas de nitruros de carbono.

40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el procesado se lleva a cabo a temperaturas menores a 300°C.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el procesado se lleva a cabo a temperaturas menores de 220°C.

45 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde el procesado se realiza mediante un método que se selecciona de la lista que comprende: inyección, extrusión, termoconformado, moldeo por soplado o rotacional, hilado, calandrado y laminación.

50 15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el procesado se realiza por un método que se selecciona entre inyección, extrusión o moldeo.

16. Uso del material según reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de artículos termoplásticos.

55

60

65

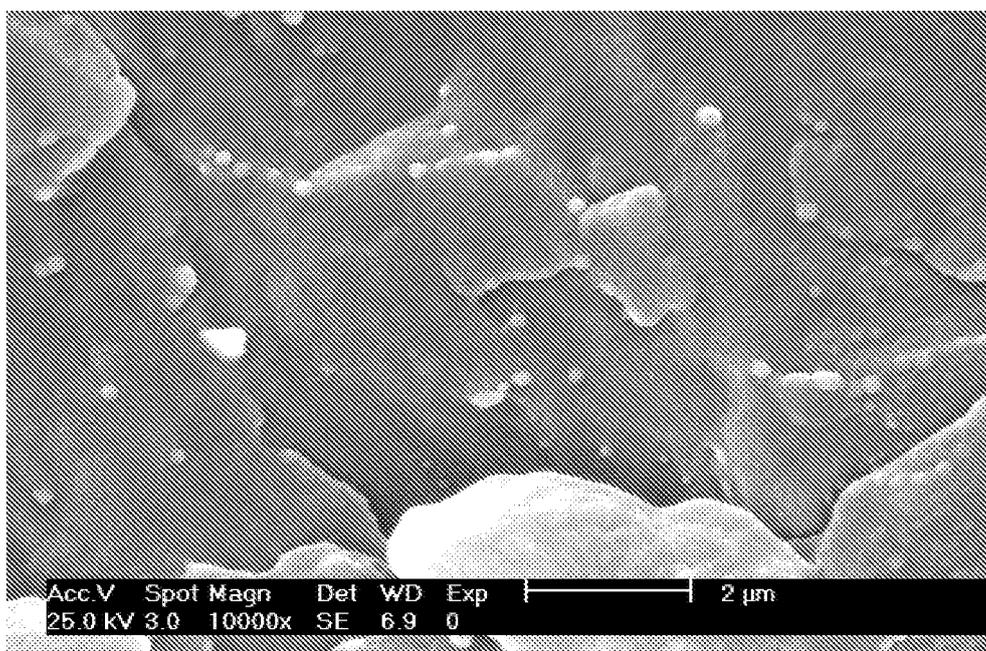


FIG. 1

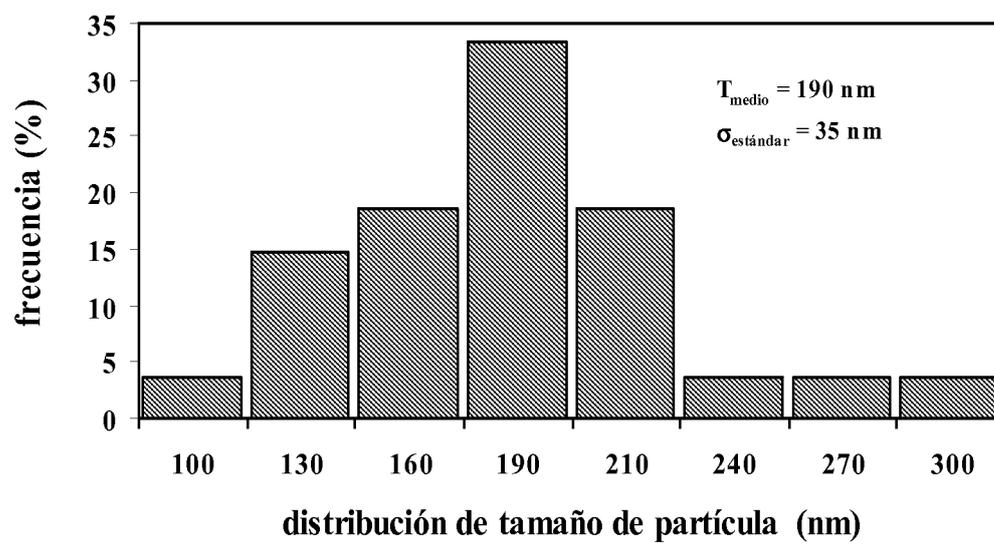


FIG. 2

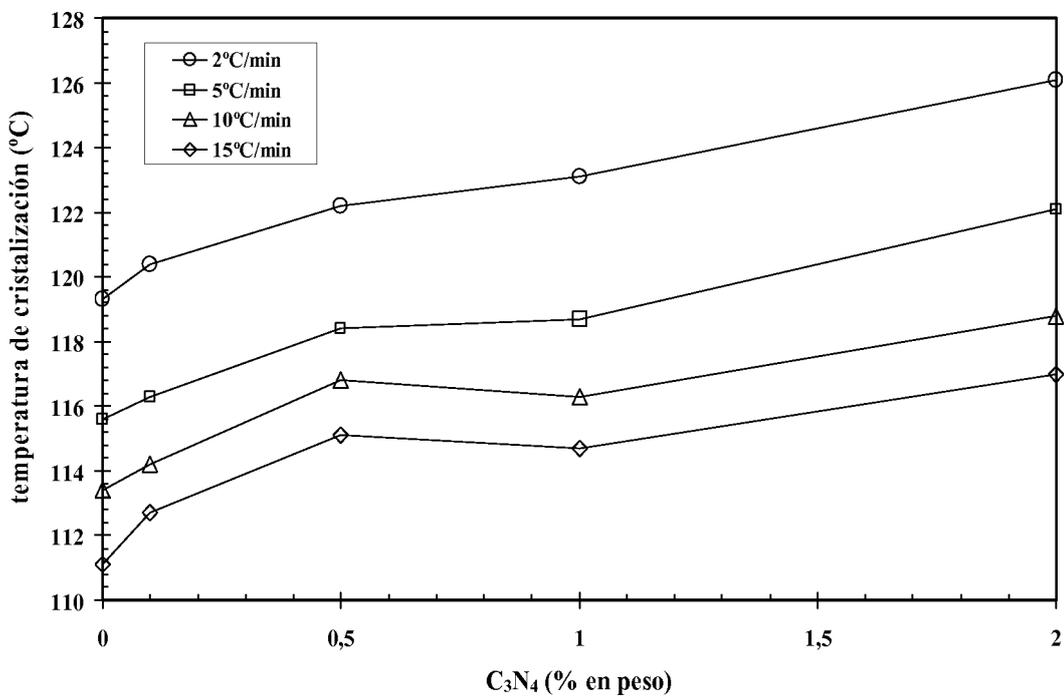


FIG. 3

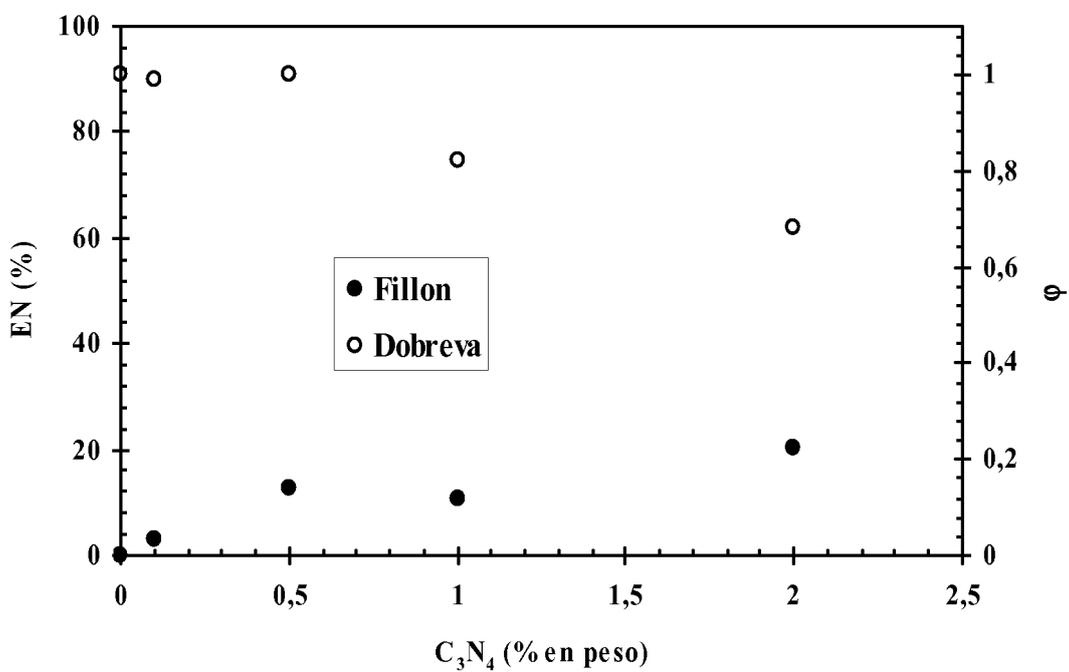


FIG. 4

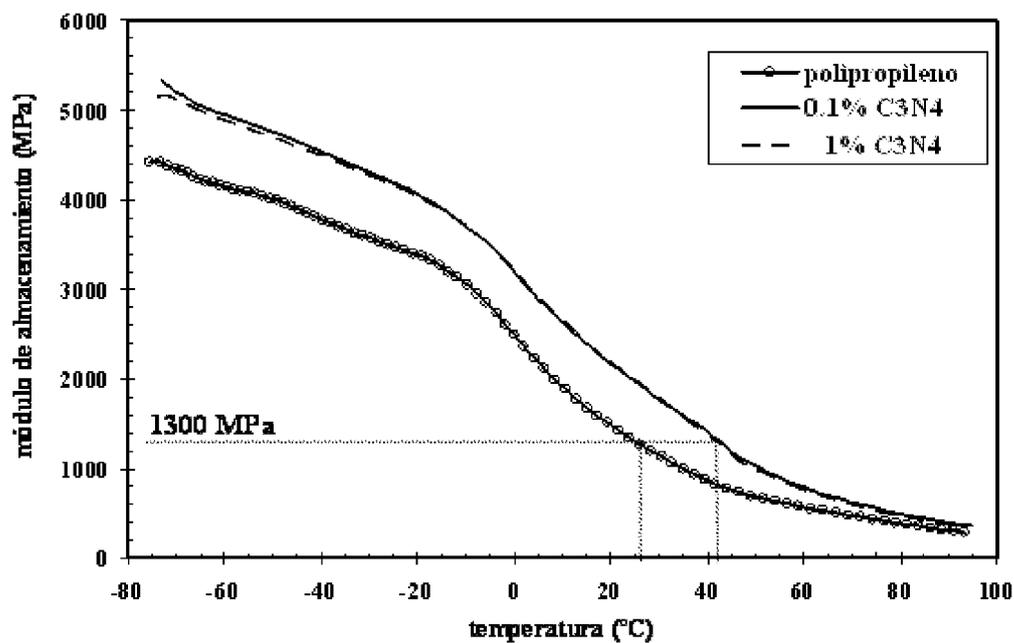


FIG. 5

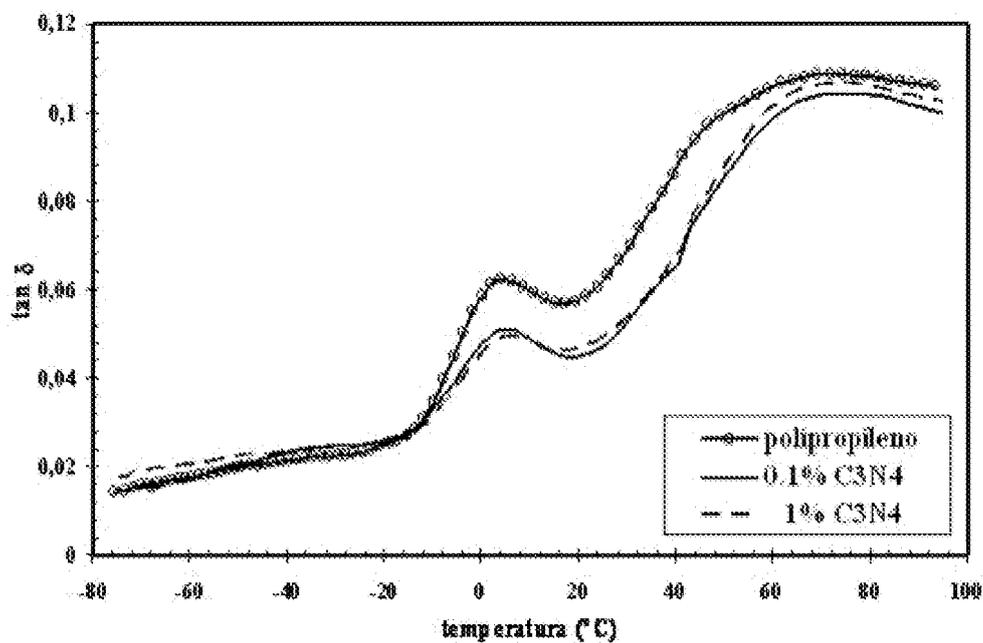


FIG. 6



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931113

②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.12.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2009001324 A2 (ARKEMA FRANCE et al.) 31.12.2008, página 3, líneas 17-33; página 6, línea 29; página 7, líneas 3-16; página 10, líneas 1-12; ejemplos.	1-16
A	FR 2918081 A1 (ARKEMA FRANCE) 02.01.2009, reivindicaciones 1,2,4,6.	1-16
A	CN 1796447 A (SHANGHAI CHEMICAL INST) 05.07.2006, (resumen) World Patent Index. Londres (Reino Unido): Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 24.02.2011]. DW200710, Número de Acceso 2007-092851 [10].	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.02.2011

Examinador
M. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08K3/28 (01.01.2006)

C08L23/12 (01.01.2006)

B29C70/26 (01.01.2006)

B82Y30/00 (01.01.2011)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08K, C08L, B29C, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2009001324 A2 (ARKEMA FRANCE et al.)	31.12.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un material compuesto que comprende una matriz polimérica con al menos un polipropileno y nanopartículas de nitruro de carbono así como el procedimiento de obtención y su uso en la fabricación de artículos termoplásticos.

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga el uso de nanotubos de los elementos químicos de los grupos IIIa, IVa y Va (nitruro de carbono, entre otros) en matrices termoplásticas entre las que se encuentra el polipropileno, para mejorar las propiedades mecánicas a alta temperatura de la matriz polimérica. El contenido preferente de los nanotubos está comprendido entre el 1 y el 5% en peso del polímero. La matriz polimérica puede contener aditivos tal como plastificantes, estabilizantes, colorantes, etc. El procesado del polímero se lleva a cabo en fundido y posteriormente se moldea. El material compuesto obtenido se puede utilizar para la fabricación de artículos plásticos tales como tuberías y otros artículos huecos. Los ejemplos se centran en materiales compuestos con nanotubos de carbono. Ver página 3, líneas 17-33; página 6, línea 29; página 7, líneas 3-16; página 10, líneas 1-12; Ejemplos.

Dadas la múltiples opciones que recoge el documento D01 para la fabricación de un material compuesto no sería obvio para un experto en la materia hacer una selección concreta de una matriz de polipropileno y nanopartículas de nitruro de carbono como la recogida en la reivindicación 1 de la solicitud.

En consecuencia, en vista a lo divulgado en D01 las reivindicaciones 1 a 16 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1. y 8.1 ley de patentes 11/1986).