



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 422**

51 Int. Cl.:
C01B 33/44 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03779832 .9**
96 Fecha de presentación : **03.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1575873**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Proceso para la preparación de nanocompuestos de poliolefina.**

30 Prioridad: **08.11.2002 EP 02405964**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.07.2011

73 Titular/es: **ADVANCED POLYMERIK Pty. LIMITED**
8 Redwood Drive
Notting Hill, VIC 3168, AU

72 Inventor/es: **Moad, Graeme;**
Simon, George, Philip;
Dean, Katherine, Maree;
Li, Guoxin;
Mayadunne, Roshan, Tyrrel, Anton;
Pfaendner, Rudolf;
Wermter, Hendrik y
Schneider, Armin

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 362 422 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de nanocompuestos de poliolefina.

5 La presente invención se relaciona con un nuevo proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina el cual comprende mezclar en fusión una mezcla de una poliolefina, un agente de relleno y un surfactante no iónico. Una realización adicional de la presente invención es el uso de un surfactante no iónico para intercalar y exfoliar un agente de relleno y dispersar el agente de relleno en una matriz de poliolefina para formar un nanocompuesto. Además, se divulga un nanocompuesto que comprende a) una poliolefina la cual es susceptible de una degradación oxidativa, termal o degradación inducida por luz, b) un agente de relleno, c) un surfactante no iónico, y d) un aditivo seleccionado de los grupos que consisten de antioxidantes fenólicos, estabilizadores ante la luz, estabilizadores de proceso, pigmentos, colorantes, plastificantes, compatibilizadores, agentes endurecedores, agentes tixotrópicos, auxiliares de elevación, eliminadores de ácido y pasivadores de metal o mezclas de los mismos.

15 Hay literatura sustancial reciente sobre nanocompuestos orgánicos-inorgánicos basada en arcilla o silicatos laminados tales como montmorillonita y polímeros sintéticos. Los nanocompuestos de poliolefina han sido preparados a partir de arcillas orgánicas modificadas. Las arcillas usadas son generalmente modificadas con alquilos de cadena larga o iones de alquilamonio o aminas o en algunos casos otros iones onio, como por ejemplo fosfonio. Los aditivos de ión amonio/amina son usualmente incorporados en la estructura de la arcilla por un paso de intercalación separado.

20 Estas arcillas orgánicas convencionales modificadas tienen un número de desventajas cuando se usan para la preparación de nanocompuestos de poliolefina. Las sales de amonio son térmicamente no estables a temperaturas usadas en el proceso de las poliolefinas o podrían ser de otra manera reactivas bajo condiciones del proceso. Estas arcillas no pueden ser directamente dispersadas en poliolefinas comerciales para formar nanocompuestos estables. Aunque hay unos pocos reportes de que tales arcillas orgánicas modificadas puedan ser directamente dispersadas en poliolefinas para formar nanocompuestos por un mezclado intensivo. Sin embargo, se cree que las estructuras exfoliadas formadas de esta manera generalmente no son estables y podrían reagregarse durante operaciones subsecuentes del proceso de fusión, como por ejemplo inyección por moldeo.

25 La formación de nanocompuestos de poliolefina por procesos de fusión ha requerido así del uso de un aditivo adicional, más a menudo un anhídrido maléico con injerto de polipropileno, el cual en ejemplos de trabajo se presenta como uno de los mayores componentes del producto final.

30 A. Okada et al., *Macromolecules* 1997, 30, 6333 - 6338 or U.S. 5,973,053 divulga que un nanocompuesto de polipropileno que se obtiene con una arcilla premodificada con sales de octadecil amonio, está compuesta de polipropileno en la presencia de oligómeros de poliolefina que contienen funcionalidad polar, por ejemplo anhídrido maléico con injerto de polipropileno.

U.S. 5,939,184 divulga la formación de nanocompuestos de polipropileno con base en arcillas de aquilamonio modificadas y una poliolefina de injerto polar o un copolímero de poliolefina el cual se usa típicamente en exceso sobre la cantidad de arcilla.

35 La WO-A-99/07790 divulga un material de nanocompuesto sobre la base de una arcilla que tiene una estructura laminada y una capacidad de intercambio de cationes de 30 a 250 miliequivalentes por 100 gramos, una matriz polimérica y un copolímero en bloque o un copolímero en injerto, cuyo copolímero en bloque o copolímero de injerto comprende una o más unidades estructurales primarias (A), las cuales son compatibles con la arcilla, y una o más unidades estructurales secundarias (B) las cuales son compatibles con la matriz polimérica. Ejemplos específicos de tales copolímeros en bloques son copolímeros en bloque que consisten de un óxido de polietileno (PEO) y un bloque de poliestireno (PS); un bloque de poli-4-vinilpiridina (P4VP) y un bloque de poliestireno (PS); un bloque de polietilenimina dendrítico (dend-P₈ PEI) y un bloque de poliestireno (PS); o un copolímero multibloque que consiste de un bloque central de polietilenimina dendrítico (dend₁₆) funcionalizado con grupos 16 octadecilo (bloque B, PE-compatibles).

45 La WO-A-00/34393 divulga un nanocompuesto polímero-arcilla que comprende (i) una matriz de polímero procesable por fusión, (ii) un material de arcilla laminada, y (iii) una matriz de oligómeros o polímero funcionalizada compatible con un polímero. Un ejemplo divulgado específicamente del componente (iii) es por ejemplo policaprolactona funcionalizada con amonio.

La WO-A-01/48080 divulga un nanocompuesto de poliolefina basado para el uso de arcilla para intercambio de cationes y un anhídrido maléico con injerto de polipropileno de alto peso molecular.

La WO-A-01 /85831 divulga nanocompuestos de poliolefina basados en el uso de una arcilla intercambiadora de cationes y un catión orgánico de injerto con poliolefina como por ejemplo un ión amonio.

El uso de un bloque de polietileno poli(óxido de etileno) en la preparación de un polietileno de un nanocompuesto de polietileno de baja densidad se describe en B. Liao et al. in Polymer 42, 10007 - 10011 (2001). Estos autores no hacen
5 mención de la utilidad de los bloques en la formación de nanocompuesto en una etapa.

La WO-A-02/00776 se relaciona con un molde poroso para uso en un proceso de moldeo por presión, cuyo molde es
10 manufacturado de un material polimérico que forma una matriz en la cual han sido incorporados una arcilla y un copolímero en bloque o un copolímero de injerto, en donde el bloque de copolímero o el copolímero de injerto comprenden una o más unidades estructurales primarias (A), las cuales son compatibles con la arcilla, y una o más unidades estructurales secundarias (B) las cuales son compatibles con la matriz polimérica para manufactura de un material de filtro poroso. Un ejemplo específicamente divulgado de tal copolímero en bloque es un copolímero en bloque que consiste de un bloque de óxido de polietileno (PEO) y un bloque de poli(metil metacrilato) (PMMA).

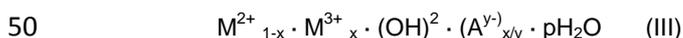
Estos métodos conocidos que usan arcillas modificadas orgánicamente (amonio o amina) para la preparación de
15 nanocompuestos de poliolefina no satisfacen en cada aspecto el alto requerimiento que debe cumplirse, especialmente con respecto a los moldes de poliolefina los cuales son sometidos a degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz. Propiedades adicionales de interés incluyen temperatura de distorsión por calor mejorada, retardo de llama mejorado, barrera de gas mejorada, potenciación de la rigidez, apariencia visual y la estabilidad dimensional mejorada. Hay por lo tanto todavía una necesidad para encontrar un proceso eficiente para la preparación de un compuesto de poliolefina que provea las propiedades de interés pero que no tengan las desventajas mencionadas anteriormente lo cual permite
20 el uso de un agente de relleno natural el cual no ha sido modificado antes del uso.

La presente invención se relaciona por lo tanto con un proceso para la preparación de nanocompuesto de poliolefina el cual comprende mezclar una mezcla en fusión de a) una poliolefina, b) un agente de relleno y c) un surfactante no iónico como se define en las reivindicaciones anexas.

La incorporación puede ser llevada a cabo en cualquier contenedor susceptible de ser calentado equipado con un
25 agitador, por ejemplo en un aparato cerrado tal como una mezcladora, mezcladora o un recipiente de agitación. La incorporación se lleva a cabo preferiblemente en un extrusor o en un trenzador. No tiene importancia si el proceso tiene lugar en una atmosfera inerte o en presencia de oxígeno.

La adición de componentes (a), (b) y (c) se pueden llevar a cabo en una máquina mezcladora normal en la cual el
30 polímero es fundido y mezclado con los aditivos. Las máquinas apropiadas son conocidas por aquellos expertos en la técnica. Hay predominantemente mezcladores, trenzadores y extrusores. El proceso se lleva a cabo preferiblemente en un extrusor introduciendo el aditivo durante el proceso. Particularmente las máquinas de procesamiento preferido son extrusores de tornillos gemelos con contrarrotación y corrotación, extrusores de engranaje planetario, extrusores de anillo o cotrenzadores. Es también posible usar máquinas procesadoras provistas con al menos un compartimiento removedor de gas al cual puede aplicarse un vacío. Extrusores y trenzadores apropiados son descritos, por ejemplo, en
35 Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1, Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4; y Vol. 2 Extrusions-anlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7. Por ejemplo, la longitud del tornillo es 1-60 diámetros del tornillo, preferiblemente 35-48. La velocidad de rotación del tornillo es preferiblemente 10 a 60 rotaciones por minuto (rpm), por ejemplo 25-300 rpm. El máximo rendimiento es dependiente del diámetro del tornillo, la velocidad rotacional y la fuerza de impulso. El proceso de la presente invención puede también ser llevado a cabo a un
40 nivel más bajo que el máximo rendimiento variando los parámetros mencionados o empleando máquinas de pesado que suministren cantidades de dosificación. Si se adiciona una pluralidad de componentes, estos pueden ser premezclados o adicionados individualmente.

La presente invención divulga, un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde el agente
45 de relleno es un filosilicato natural o sintético o una mezcla de tales filosilicatos o un hidrocarbonato laminado. Preferiblemente, el agente de relleno es una arcilla silicato laminada o un hidroxicarbonato laminado. De especial interés es un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde el agente de relleno es una montmorillonita, bentonita, beidellita, mica, hectorita, saponita, nontronita, sauconita, vermiculita, lediquita, magadita, keinyaita, estevencita, volconscoita, hidrotalcita o una mezcla de las mismas. Los compuestos a partir de la serie que consiste de hidrocarbonatos laminados tales como hidrotalcitas pueden ser descritos por la fórmula general III,



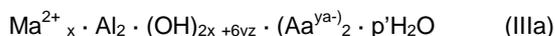
en donde

- 5 M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Zn, Sn y/o Ni ,
 M^{3+} = Al, B or Bi,
 A^{y-} es un anion que tiene la valencia y,
y es un número de 1 a 4.
x es un número de 0 a 0.5 y
10 p es un número de 0 a 20.

Se dan ejemplos adicionales por ejemplo en DE-A-4 106 403.

A^{y-} es preferiblemente OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $(-OOC-COO^-)$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$, $(CHOH)4CH_2OHCOO^-$, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHOHCOO^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ o HPO_4

- 15 Otras hidrotalcitas las cuales pueden usarse preferiblemente son compuestos que tienen la fórmula general IIIa



- en donde M^{2+} es al menos un metal de la serie que consiste de Mg y Zn, preferiblemente Mg, A^{y-} es un anión, por ejemplo de la serie que consiste de CO_3^{2-} , $OOC-COO^-$, OH^- y S^{2-} donde y es la valencia del anión, p es un número positivo, preferiblemente de 0.5 a 15 y x y z son números positivos, siendo x preferiblemente de 2 a 6 y siendo z preferiblemente menor que 2.
- 20

Se da preferencia a los compuestos de las series que consisten de hidrotalcitas de la fórmula general III.

- 25 $M^{2+}_{1-x} \cdot M^{3+}_x \cdot (OH)^2 \cdot (A^{y-})_{x/y} \cdot pH_2O \quad (III)$

Donde M^{2+} es Mg o una solución sólida de Mg y Zn, A^{y-} es CO_3^{2-} , x es un número de 0 a 0.5 y p es un número de 0 a 20.

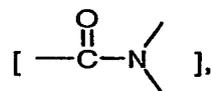
Se da muy particular preferencia a hidrotalcitas de las fórmulas

- 30 $Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$,
 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3.5H_2O$,
 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$,
 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$,
35 $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$ o
 $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$.

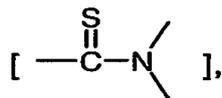
Es un proceso de interés para la preparación de nanocompuestos de poliolefina, en donde el surfactante no iónico es un surfactante no iónico lineal.

- 40 De la misma forma es de interés un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde el surfactante no iónico es un bloque o copolímero de injerto que contiene segmentos hidrofílicos o "afines a la arcilla" e hidrofóbicos los cuales no contienen una funcionalidad onio.

- 45 Preferiblemente, un segmento hidrofílico o "afín a la arcilla" comprende múltiples grupos polares tales como éter [-O-], amida



- 50 tioamida



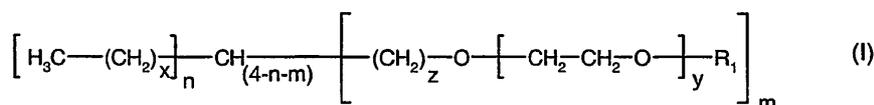
5 nitrilo e hidroxi en proximidad apropiada. Ejemplos de tales injertos de bloque son poli(óxido de etileno), poli (vinil pirrolidona), poliacrilamida, poliacrilonitrilo o poli(alcohol vinílico)

10 Preferiblemente un segmento hidrófobico es "afín a poliolefinas" caracterizado porque es miscible o compatible con la fase matriz de las poliolefinas tal como un segmento de hidrocarburo. Alternativamente, el segmento hidrófobico no es compatible con la poliolefina y comprende un material no agregador tal como un fluorocarbono, un segmento siloxano o un metacrilato de bajo peso molecular.

15 De especial interés es un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde el surfactante no iónico es un copolímero en bloque o injerto que contiene segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos el cual no contiene una funcionalidad onio, y el segmento hidrofílico es un bloque poli(óxido de etileno) y el segmento hidrofóbico es una poliolefina ramificada o no ramificada, un fluorocarbono, un siloxano o un metacrilato de bajo peso molecular.

20 También es de interés un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde el surfactante no iónico es un polímero en bloque o injerto que contiene segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos el cual no contiene una funcionalidad onio, y el segmento hidrofílico es un bloque poli(óxido de etileno) y el segmento hidrofóbico es una poliolefina ramificada o no ramificada.

La presente invención divulga un proceso para la preparación de nanocompuestos de poliolefina, en donde el surfactante no iónico es un éster de sorbitano, un copolímero en bloque de óxido dimetil siloxano de etileno, un poli(metil metacrilato)-bloque-poli(oxietileno) copolímero o un compuesto de la fórmula I



25 en donde

- m es 1 o 2,
- n es 1 o 2,
- x es mayor que o igual 1,
- y es mayor que o igual a 1,
- 30 z es mayor que o igual a 0, y
- R₁ es hidrogeno o C₁-C₂₅ alquilo.

35 Los compuesto de la fórmula I son simétricos o asimétricos. Esto significa que, si n es 2 "x" puede ser idéntico o diferente a la "x" en otro residuo.

40 El alquilo que tiene hasta 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo o octadecilo.

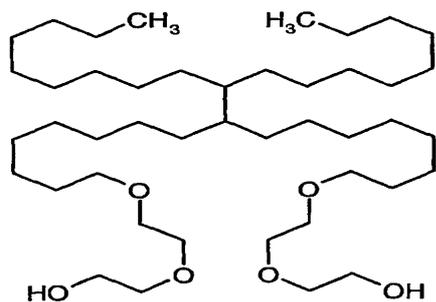
Compuestos preferidos de la fórmula I son bloques de polietileno lineal-poli(óxido de etileno) de la fórmula I son bloques de poli(óxidos de etileno lineales)

45 en donde

- m es 1,
- n es 1,
- x es 8 to 50,
- 50 y es 1 to 32,

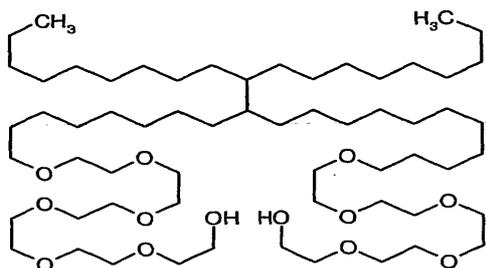
z es 0, y
R₁ es hidrógeno.

- 5 Mucho de estos bloques de poli(óxidos de etileno lineales preferidos son comercialmente disponibles, por ejemplo bloques de poli(óxido de etileno) de Aldrich MW 1400 (promedio x es 50; promedio y es 15); Aldrich polietileno-bloque-poli(etileno óxido) MW 875 (promedio x es 50; promedio y es 4); Aldrich polietileno-bloque-poli(etileno óxido) MW 920 (promedio x es 32; promedio y es 10); Aldrich polietileno-bloque-poli(etileno óxido) MW 575 (promedio x es 33; promedio y es 2 -3); Nafol 1822 + 2EO (promedio x es 20; promedio y es 2).
- 10 Compuestos especialmente preferidos de la fórmula I son bloques de polietileno poli(óxidos de etileno de la fórmula I tales como por ejemplo los compuestos de la fórmula Ia, Ib, Ic o los cuales son accesibles de acuerdo a los métodos conocidos de la literatura, referenciados como DAB25, DAB50, Aduxol GA7-02, Aduxol GA8-03 y Aduxol GA10-03.

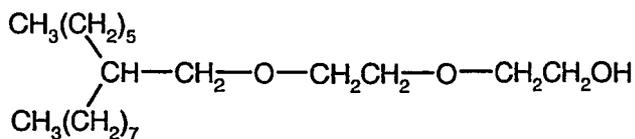


(Ia) [DAB25]

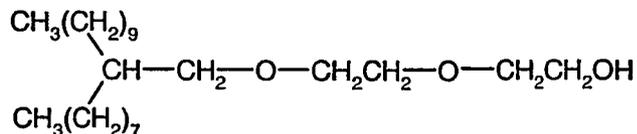
15



(Ib) [DAB50]

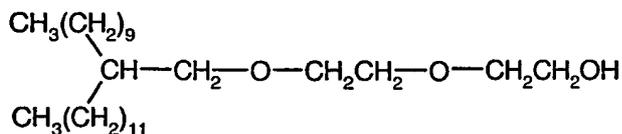


(Ic) [Aduxol GA7-02]



(Id) [Aduxol GA8-03]

20



(Ie) [Aduxol GA10-03]

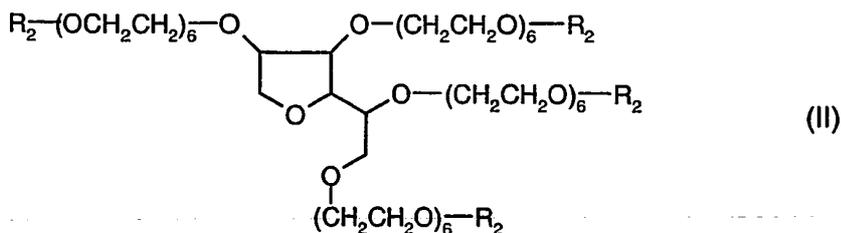
- 25 Ésteres de sorbitan preferidos son ésteres de sorbitol o un sorbitano ectosilado con un ácido carboxílico C₁₂-C₂₅.

Ejemplo de ácidos carboxílicos C₁₂-C₂₅ son ácido laurico, ácido oleico, ácido palmítico o ácido esteárico. Ésteres de estos ácidos carboxílicos con sorbitol son comercialmente disponibles de Fluka (Suiza) como Span 20 (RTM) [sorbitan monolaurato], Span 40 (RTM) [sorbitan monopalmitato], Span 60 (RTM) [sorbitan monostearato], Span 65 (RTM) [sorbitan

5 tristearato], Span 80 (RTM) [sorbitan monooleato] or Span 85 (RTM) [sorbitan trioleato].

Un éster preferido de un sorbitan etoxilado con un ácido carboxílico C₁₂- C₂₅ es por ejemplo el compuesto de la fórmula

10 II



donde R₂ es alcanóilo C₁₂-C₂₅ o alquenoilo C₁₂-C₂₅.

15 El alcanóilo que tiene de 12 a 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo, dodecanoilo, tridecanoilo, tetradecanoilo, pentadecanoilo, hexadecanoilo, heptadecanoilo, octadecanoilo, icosanoilo o docosanoilo. Se da preferencia al alcanóilo que tiene de 14 a 18 átomos de carbono. Especial preferencia es dada al octadecanoilo (estearoilo). El alquenoilo que tiene de 12 a 25 átomos de carbono es un radical ramificado o no ramificado que comprende 1 o más dobles enlaces carbono-carbono, por ejemplo, dodecenoilo, tridecenoilo, tetradecenoilo,

20 pentadecenoilo, hexadecenoilo, heptadecenoilo o octadecenoilo. Se da preferencia al alquenoilo que tiene de 14 a 18 átomos de carbono. Se da especial preferencia al otadecenoilo (oleilo). Los fluorocarbonos de especial interés son por ejemplo surfactantes semifluorinatos como por ejemplo los fluorosurfactantes de Du Pont Zonyl(RTM). Ejemplos de tales compuestos son Zonyl FSA (RTM) [RFCH₂CH₂SCH₂CH₂CO₂Li]; Zonyl FSN en donde (RTM) [RFCH₂CH₂O(CH₂CH₂)_xH]; o Zonyl TBS (RTM) [RFCH₂CH₂SO₃Y], en donde RF es F(CF₂CF₂)₃₋₈ y Y es hidrógeno.

25 Siloxanos de especial interés son por ejemplo polisiloxanos como por ejemplo los divulgados en la tabla A

Tabla A: ejemplos de polisiloxanos.

Código	Estructura
DBE-224	PDMS-PEO bloque (75/25)
DBE-712	PDMS-PEO bloque (25/75)
DBE-814	PDMS-PEO bloque (20/80)
DBE-821	PDMS-PEO bloque(15/85)
DBP-732	PDMS-(PPO/60-PEO/40) bloque(30/70)
DMS-E12	EPCH ₂ O(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ OCH ₂ EP (POLIDIMETILSILOXANO TREMINADO CON EPOXIPROPOXIPROPILO)
DMS-E21	EPCH ₂ O(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ OCH ₂ EP
DMS-A12	H ₂ N(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ NH ₂
DMS-A21	H ₂ N(CH ₂) ₃ -PDMS-(CH ₂) ₃ NH ₂
PDMS es polidimetilsiloxano. PEO es óxido de polietileno	

EPCH ₂ O es epoxipropoxi. PPO es óxido de prolipropileno	
--	--

Ejemplos ilustrativos de poliolefina son:

- 5 1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno polioisobutileno polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norboneno, polietileno (el cual opcionalmente puede ser entrecruzado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultra alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE) polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

Las poliolefinas, por ejemplo de polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo precedente, preferiblemente polietileno y propileno, pueden prepararse por diferentes y especialmente por los siguientes métodos:

- 15 a) polimerización radical (normalmente bajo alta presión y a temperatura elevada).
b) polimerización catalítica que usa un catalizador que normalmente contiene 1 o más de un metal o grupos de la Tabla Periódica IVb, Vb, VIb or VIII. Estos metales usualmente tienen 1 o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden tener coordinación π o σ . Estos complejos de metal pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio
20 activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. El catalizador puede ser usado por ellos mismos en la polimerización o pueden usarse activadores adicionales, típicamente alquil metales, hidruros de metales, alquilaluros de metales, alquilóxidos de metales o alquinoxanos de metales, siendo dichos metales elementos de grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden ser modificados convenientemente de forma adicional con grupos éster, éter, amino o silil éter.
25 Estos sistemas de catalizadores son usualmente denominados Philips, estándar Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocenos o catalizadores de sitio individual (SSC).

2. Mezclas de los polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con polioisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDH/HDPE).

3. Copolímero de monoolefinas y de olefinas con unos o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo etileno/copolímeros, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros propileno/but-1-eno, copolímeros propileno/isobutileno, copolímeros etileno/but-1-eno, copolímeros etileno/hexeno, copolímeros etileno/metilpenteno, copolímeros etileno/hepteno, copolímeros etileno/octeno, copolímeros propileno/butadieno, copolímeros isobutileno/isopreno, copolímeros etileno/alquil acrilato, copolímeros etileno/alquil metacrilato, copolímeros etileno/vinil acetato y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros uno con otro y con polímeros mencionados en 1) más arriba, por ejemplo copolímeros polipropileno/etileno-propileno, copolímeros LDPE/etileno-vinil acetato (EVA), copolímeros LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y alternando o al azar copolímero de polímero de monóxido de carbono/alquilo/carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

Preferiblemente, la poliolefina es un polietileno o polipropileno o copolímero de los mismos.

Es de interés un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde el relleno está presente en una cantidad de 1 a 15%, preferiblemente 1 a 10%, con base en el peso de la poliolefina.

También es de interés un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde el surfactante no iónico está presente en una cantidad de 0.1 a 7.5%, preferiblemente 0.1 a 5%, con base en el peso de la poliolefina.

De la misma forma es de interés un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina, en donde la mezcla en fusión de los componentes (poliolefina, agente de relleno y surfactante no iónico) ocurre entre 120 y 290°C, preferiblemente entre 140 y 240°C, por ejemplo entre 170 y 230°C.

El presente proceso puede comprender además, igualmente componentes a), b) y c), aditivos adicionales.

Por ejemplo, el proceso de la invención puede opcionalmente también contener de 0.01 a 10%, preferiblemente de 0.025 a 5%, y especialmente de 0.1 a 3% en peso de varios coaditivos estabilizadores convencionales, tal como los materiales listados abajo o mezclas de los mismos.

5

1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-ditert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(a-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

10

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

15

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil estearato, bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil) adipato.

20

1.4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocopherol, β -tocopherol, γ -tocopherol, δ -tocopherol y mezclas de los mismos (vitamina E).

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-secamilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-isulfuro.

25

1.6. Alquilidenebisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-tertbutil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenobis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenebis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenebis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenobis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilen bis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis(2,6-di-tertbutilfenol), 4,4'-metilenobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etileno glicol bis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil) butirato], bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil) diciclopentadieno, bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxifenil)-6-tert-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil) butano, 2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil) -4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil) pentano.

30

35

1.7. Compuestos O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxidibencil ether, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) amina, bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) ditiotereftalato, bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil) sulfuro, isooctil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

40

1.8. Malonatos Hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil) malonato, dioctadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil) malonato, didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil]-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) malonato.

45

1.9. Compuestos hidroxibencil aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) -2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) -2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil) fenol.

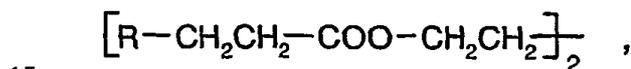
50

1.10. Compuestos de Triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-ditert-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil) isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifeniletil) -1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) -hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil) isocianurato.

55

- 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetil éster del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfónico.
- 5 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxistearanilida, octil N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) carbamato.
- 1.13. Ésteres de ácido B-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propiónico con alcoholes mono- o polihídricos alcohol, e.g. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 10 1.14. Ésteres de ácido β-(5-tert-butil-4-hidroxil-3-metilfenil) propiónico con alcoholes mono o polihídricos, e.g. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-13-(3-tert-butil-4-hidroxil-5-metilfenil) propioniloxi]-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.
- 15 20 1.15. Ésteres de β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil) propiónico con alcoholes mono o polihídricos, e.g. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 25 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono o polihídricos, e.g. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl) isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl) oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 30 1.17. Amidas de ácido β-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propiónico e.g. N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi) etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).
- 35 1.18. Ácido ascórbico (Vitamina C).
- 1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil) -p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil) -p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil) -p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naphtil) -p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil) -N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil) -N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenesulfamoil) difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-disec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenil-amina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil) -1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil) amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilamino-metilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil) amino]etano, 1,2-bis(fenil-amino)propano, (o-tolil) biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil) fenil] amina, tert-N- octilada -fenil-1-naftilamina, una mezcla de tert-butil/tert-octildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexil-difenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de tert-butildifenilaminas mono y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butil/tert-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, una mezcla de tert-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il-hexametilendiamina, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il) sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.
- 40 45 50 55
2. Absorbedores de UV y estabilizadores de luz

2.1. 2-(2'-Hidroxi)fenil) benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tertbutil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(5'-tert-butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil) -5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil) -5-clorobenzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α , α -dimetilbencil) -2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil) fenil) -5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil) -5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil) fenil) -5-clorobenzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil) fenil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarbonil-etil) fenil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil) fenil) benzotriazol, 2,2'-metilenobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil) -2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilen glicol 300;



15

donde R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α , α -dimetilbencil) -5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -5'-(α , α -dimetilbencil) fenil] benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo 4-tert-butilfenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoil resorcinol, bis(4-tert-butilbenzoil) resorcinol, benzoil resorcinol, 2,4-di-tertbutilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil 3,5-ditert-butil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-tert-butilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato.

2.4. Acrilatos, por ejemplo etil α -cyano- β , β -difenilacrilato, isooctil α -cyano- β , β -difenilacrilato, metil α -carbometoxicinamato, metil α -cyano- β -metil-p-metoxicinamato, butil α -cyano- β -metil-p-metoxicinamato, metil α -carbometoxi-p-metoxicinamato y N-(β -carbometoxi- β -cianovinil) -2-metilindolina.

2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol], tales como los complejos 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los monoalquil ésteres, e.g. metil o etil éster, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, e.g. de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

2.6. Aminas impedidas estéricamente, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil) -2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametenodiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) nitrilotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) -1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanedil) -bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazininguno), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) -2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tertbutilbencil) -malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametenodiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil) -1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)-etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) -1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametenodiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanediamina y 2,4,6-

55

- triclora-1,3,5-triazina así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) -n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) -n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epiclorohidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil) -
- 5 2-(4-metoxifenil) eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametilendiamina, un diéster del ácido 4-metoximetilenomalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) siloxano, un producto de reacción del copolímero de anhídrido del ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.
- 10 2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxoanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil) oxamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de o- y p-etoxi-disubstituted oxanilidas.
- 15 2.8. 2-(2-Hidroxifenil) -1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil) -4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil) -4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil) -6-(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil) -4,6-bis(4-metilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil) -4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil) -4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil) -1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil) -1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil) -4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil) -4-(4-metoxifenil) -6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil) -1,3,5-triazina.
- 20 25 3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil) hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(bencilidano) oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil) oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil) tiopropionil dihidrazida.
- 30 4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenilalquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, distearilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil) pentaeritritol difosfito, diisodeciloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) -pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tris(tert-butilfenil) pentaeritritol difosfito, tristearil sorbitol trifosfito, tetrakis(2,4-ditert-butilfenil) 4,4'-bifenileno difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) metil fosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil) etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, 2,2',2"-nitrido-[trietiltris (3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil) fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil) fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-tert-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.
- 35 40 5. Hidroxilaminas, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivados a partir de aminas de sebo hidrogenadas.
- 45 6. Nitrones, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitron, N-etil-alfa-metilnitron, N-octil-alfa-heptilnitron, N-lauril-alfa-undecilnitron, N-tetradecil-alfa-tridecilnitron, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitron, N-octadecil-alfa-heptadecilnitron, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitron, N-ocatadecil-alfa-pentadecilnitron, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitron, N-octadecil-alfa-hexadecilnitron, nitron derivado de N,N-dialquilhidroxilamina derivada a partir de aminas de sebo hidrogenadas.
- 50 7. Tiosinérgicos, por ejemplo, dilauril tioldipropionato o distearil tioldipropionato.
8. Consumidores de peróxido, por ejemplo ésteres de ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, dioctadecil disulfuro, pentaeritritol tetrakis(β -dodecilmercapto)propionato.
- 55

9. Estabilizantes de Polvamide, por ejemplo, sales de cobre en combinación con compuestos de yoduros y/o fósforo y sales de manganeso divalente.

5 10. Coestabilizadores básicos, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, disiadamida, trialilsianurato, derivados de la urea, derivados de hidrasina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

10 11. agentes nucleantes, por ejemplo sustancias inorgánicas, tal como talco, óxidos de metal, tal como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferiblemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tal como mono o ácidos policarboxílicos y sales de los mismos, por ejemplo ácido 4 terbutilbenzoico, ácido adípico, ácido difenil acético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tal como copolímero iónicos (ionómeros). Son especialmente preferidos 1, 3:2,4-bis(3',4'-dimetilbencilidane)sorbitol, 1,3:2,4-

15 2,4-di(bencilidane)sorbitol.

12. otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsificantes, pigmentos aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de secado.

20 13. Benzofuranonass y indolinonass, por ejemplo those disclosed in U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)-fenil]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoiloxietoxi) fenil]-benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil) benzofuran-2-ona], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-etoxifenil) benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil) -5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil) -5,7-di-tert-butylbenzofuran-

25 2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil) -5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil) -5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona.

30 Es de especial interés un proceso para la preparación de nanocompuestos de poliolefina el cual comprende como aditivos adicionales antioxidantes fenólicos, estabilizadores de luz, estabilizadores de procesamiento, pigmentos, colorantes, plastificantes, compatibilizadores, agentes de rendimiento, agentes tixotrópicos, auxiliares de nivelación, auxiliares de elevación, eliminadores de ácidos y/o pasivadores de metales. Preferiblemente, aditivos adicionales son antioxidantes fenólicos, estabilizadores a la luz y estabilizadores de procesos.

35 La mezcla de los componentes (a) (b) y (c) y opcionalmente aditivos adicionales se hacen por técnicas utilizadas comúnmente tales como mezcla por enrollamiento, mezcla en un mezclador tipo Banbury o mezclando en un barril del extrusor.

El análisis por difracción de rayos X muestra que los surfactantes no iónicos interactúan con el agente de relleno como por ejemplo las arcillas de silicato en capas. Los surfactantes no iónicos se intercalan y parcialmente exfolian la estructura de la arcilla cuando se añaden a la arcilla en una fusión de poliolefina. De forma más importante no hay requerimiento para preintercalar la arcilla con un aditivo.

40 Los nanocompuestos de poliolefina obtenidos de acuerdo con el proceso de la presente invención poseen propiedades y aplicaciones asociadas con nanocompuestos de poliolefinas. Estas propiedades incluyen temperatura de distorsión por calor mejorada, mejoran la retardancia, mejora la barrera de los gases, potencian la rigidez y la estabilidad dimensional y mejora las propiedades mecánicas tales como por ejemplo el modulus ténsil más alto y una resistencia ténsil que son similares o superiores a las de una fase de matriz de poliolefina sola. Los nanocompuestos de poliolefina

45 obtenidos de acuerdo con el proceso de la presente invención poseen también homogeneidad y/ o transparencia mejoradas, y una humectabilidad mejorada lo que mejora la facilidad para tinción o impresión de la poliolefina.

50 Los nanocompuestos de poliolefinas obtenidos por un proceso de acuerdo con el proceso de la presente invención poseen las propiedades físicas antes mencionadas y estabilidad térmica a largo plazo mejorada y una elongación más alta a la ruptura cuando se comparan con nanocompuestos convencionales que son por ejemplo arcillas modificadas con amonio.

Se divulga un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina que comprende mezclar por fusión una mezcla de una poliolefina, un agente de relleno y un surfactante no iónico, donde el agente de relleno es un agente de relleno no modificado.

La mezcla del agente de relleno y del surfactante no iónico, y cuando sea aplicable, de aditivos adicionales, también puede añadirse a la poliolefina en la forma de un lote madre que contenga la mezcla en una concentración de, por ejemplo, de 2.5 a 40 % en peso. Este lote madre se calienta entonces con una poliolefina para formar un nanocompuesto de poliolefina.

5 Una realización de la presente invención es también por lo tanto un proceso para la preparación de un nanocompuesto de poliolefina que comprende mezclar por fusión una mezcla de

a) una poliolefina,

b) un agente de relleno,

10 c) un surfactante no iónico, donde la mezcla del agente de relleno y el surfactante no iónico, y donde sea aplicable aditivos adicionales, se agrega a la poliolefina la forma de un lote madre que contiene la mezcla en una concentración que va de 2.5 a 40% en peso.

La presente divulgación también se relaciona con nanocompuestos de poliolefina obtenidos por mezcla por fusión de una mezcla de poliolefina, un agente de relleno y un surfactante no iónico.

También se divulga un nanocompuesto que comprende:

15 a) una poliolefina que es susceptible de degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz,

b) un agente de relleno,

c) un surfactante no iónico, y

20 d) un aditivo seleccionado del grupo consistente de antioxidantes fenólicos, estabilizadores a la luz, estabilizadores de procesamiento, pigmentos, colorantes, plastificantes, compatibilizadores, agentes endurecedores, agentes tixotrópicos, agentes elevadores, consumidores de ácido y pasivadores de metales o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el componente (d) es un antioxidante fenólico, un estabilizador a la luz, un estabilizador del procesamiento y un pasivador de metales o mezclas de los mismos.

Los surfactantes, agentes de relleno y poliolefinas preferidos, son los mismos que los descritos en el proceso para la preparación de los nanocompuestos de poliolefina.

25 Los nanocompuestos de poliolefina pueden utilizarse en una variedad extremadamente amplia de formas, por ejemplo, la forma de películas, fibras, cintas, compuestos o perfiles de moldeo, o como enlazantes para recubrimiento de superficies, especialmente recubrimientos en polvo, adhesivos o cementos.

30 Los nanocompuestos de poliolefina pueden de la misma forma utilizarse en una variedad extremadamente amplia de formas, especialmente en la forma de artículos moldeados con poliolefina en capas gruesas que están en contacto final con medios de extracción, tales como, por ejemplo, tuberías para líquidos o gases, películas, fibras, geomembranas, cintas, perfiles o tanques.

Los nanocompuestos de poliolefina pueden utilizarse ventajosamente para la preparación de diversos artículos conformados.

Ejemplos son:

35 I-1) dispositivos de flotación, aplicaciones marinas, pontones, bolls, troncos de plástico para muelles, muelles, botes, kayaks, canoas, y refuerzos de playa

40 I-2) aplicaciones para automóviles, en particular parachoques, tableros, baterías, recubrimientos traseros y frontales, partes moldeadas bajo la cabina, estantes para sombrero, recubrimientos para camiones, recubrimientos interiores, recubrimientos para bolsas de aire, moldeos electrónicos para ajustes (luces), parales para tableros, cristales de lámpara, panel de instrumentos, recubrimientos exteriores, tapicería, luces de automóvil, luces de cabeza, luces de aparcamiento, luces traseras, luces de detención, pestañas interiores y exteriores, paneles de puertas; tanque para gasolina; reflectores frontales laterales; ventanas traseras; respaldos de asientos, paneles externos, aislamiento de cables, extrusión de perfiles para sellado, recubrimientos para apoyacabezas, partes del chasis, sistemas de expulsión,

filtros /agentes de relleno para combustible, bombas de combustible, tanque de combustible, moldeos para cuerpos laterales, cubiertas para convertibles, espejos exteriores, pestañas exteriores, aceleradores/fijadores, modulo de extremo frontal, vidrios, sistemas de seguridad, bandejas para equipaje de barra techo, partes comprimidos /estampadas, sellos, protección para impacto lateral, extintores/aisladores de sonido y techos solares.

- 5 I-3) dispositivos para tráfico en carretera, en particular, señales de carretera, postes para marcación de carreteras, accesorios para automóviles, triángulos de advertencia, estuches médicos, cascos, neumáticos
- I-4) dispositivos para aviones, trenes, automotores (automóviles, motocicletas) incluyendo accesorios.
- I-5) dispositivos para aplicaciones en el espacio en particular cohetes y satélites, por ejemplo, recubrimientos para reentrada.
- 10 I-6) dispositivos para arquitectura y diseño, aplicaciones de minería, sistemas para acústica controlada, refugios en calle y refugios.
- II-1) electrodomésticos, estuches y recubrimientos en general y dispositivos eléctricos/electrónicas (ordenadores personales, teléfonos, teléfonos portátiles, impresoras, equipos de televisión, equipos de audio y video), macetas para flores, antenas parabólicas para TV satelital y dispositivos de panel.
- 15 II-2) recubrimiento para otros materiales tales como aceros o textiles.
- II-3) dispositivos para la industria electrónica, en particular aislamiento para conectores, especialmente conectores de ordenador, estuches para partes eléctricas y electrónicas, tableros impresos, y materiales para el almacenamiento de datos electrónicos tales como chips, tarjetas de verificación o tarjetas de crédito.
- II-4) electrodomésticos eléctricos en particular máquinas de lavado, secadores, hornos (horno de microondas), lavavajillas, mezcladores, y planchas.
- 20 II-5) recubrimientos para luces (por ejemplo, para luces de calle, capuchas para lámpara).
- II-6) aplicaciones en alambres y cables (semiconductores, aislamiento y recubrimiento de cables)
- II-7) hojas para condensadores, refrigeradores, dispositivos de calentamiento, acondicionadores de aire, encapsulamiento de productos electrónicos, semiconductores, máquinas para café y limpiadores al vacío.
- 25 III-1) artículos técnicos tales como ruedas dentadas (engranajes), acoplamientos por deslizamiento, espaciadores, tornillos, tuercas, manijas y botones.
- III-2) cuchillas para rotores, ventiladores y vanos para molinos de viento, dispositivos solares, piscinas para nadar, recubrimientos para piscinas para nadar, recubrimientos para piscina, recubrimiento para pozos, armarios, guardaropas, divisores de paredes, paredes livianas, paredes plegables, techos, octuradores (por ejemplo octuradores rodantes), acoplamientos, conexiones entre tuberías, manguitos y cintas transportadores.
- 30 III-3) artículos sanitarios, en partículas cubículos para duchas, sillas para sanitario, recubiertas y drenajes.
- III-4) artículos higiénicos, en particular pañales (para bebés, incontinencia de adultos), artículos para higiene femenina, cortinas para ducha, cepillos, carpetas, bañeras, baños móviles, cepillos para dientes y recubrimientos para camas.
- III-5) tuberías (entrecruzadas o no) para agua, aguas residuales y productos químicos, tuberías para la protección de alambres y cables, tuberías para gas, aceite y residuos, desagües, tuberías de descarga y sistemas de drenaje.
- 35 III-6) perfiles de cualquier geometría (paneles de ventanas) y laterales.
- III-7) sustituto del vidrio, en particular placas extrudidas, reflectantes para edificios (monolíticos, gemelos o de paredes múltiples), aeronaves, escuelas, hojas extrudidas, películas de ventana para reflectancia arquitectónica, trenes, transporte, artículos sanitarios e invernaderos.
- 40 III-8) placas (paredes, tableros de corte), recubrimientos por extrusión (papel fotográfico, tetrapack, recubrimiento para tuberías), silos, sustitutos de la madera, troncos plásticos, composiciones de madera, paredes, superficies, muebles,

hojas decorativos, recubrimientos para suelos (aplicaciones interior y exterior), formación de suelos, tableros y baldosas.

III-9) repartidores de entrada y salida

5 III-10) cemento, concreto, aplicaciones compuestas y recubrimientos, laterales, rieles de mano, apoyadores, superficies de trabajo para cocina, techos, láminas de techo, baldosas y cerámicas.

IV-1) placas (paredes y tablero de cortes), bandejas, césped artificial, astrocésped, recubrimientos artificiales para pistas de estadios (atléticos) pisos artificiales para pistas de estadio (atléticos) y cintas.

10 IV-2) textiles tejidos continuos y unido, fibras(carpetas/artículos higiénicos/geotextiles/monofilamentos; filtros; limpiadores/ cortinas (para sombras)/aplicaciones médicas), fibras en volumen (aplicaciones tales como vestimenta para recubrimiento/ protección), mayas, cuerdas, cables, lazos, cordeles, trenzas, cinturones de seguridad, vestimenta, ropa interior, guantes; botas; botas de goma, ropa íntima, adornos, ropa para nadar, ropa deportiva, paraguas (parasol sombrilla) paracaídas, parad deslizadores, velas, "seda para globos", artículos para acampar, tiendas, camas inflables, camas para el exterior, bolsas voluminosas y bolsas.

15 IV-3) membranas, aislamiento recubrimientos y sellos para, techos, túneles, pozos, perforaciones, membranas para recubrimientos de techos, geomembranas, piscinas para natación, cortinas (de sombreado), barra, recubrimientos para el sol, toldos, papel para pared, empaque de alimentos y envoltura (flexible y sólida), empaque médico (flexible y sólido), bolsas de aire/ cinturones de seguridad, apoyabrazos y cabezas, alfombrillas, consolas centrales, tableros, puntos de apoyo, puertas, módulo para consolas sobre cabeza, pestaña para puerta, recubrimientos de cabeza, iluminación interior, espejos interiores, bandejas para paquetes, recubrimiento trasero para equipaje, sillas, columnas de dirección, 20 volantes de dirección, textiles y pestañas para camiones.

V) películas (para empaque, desecho, laminación, agricultura y horticultura, invernaderos, túneles, silos), barras de envoltura, piscinas para natación, bolsas para desechos, papel para paredes, película estirable, película de desalinización, baterías y conectores.

VI-1) empaques y envolturas para alimentos (flexibles y sólidos) , botellas

25 VI-2) temas de almacenamiento tales como cajas (apilables), equipaje, cestas, cajas parar uso doméstico, paleta, estanterías, soportes, cajas de tornillo, empaque y latas.

30 VI-3) cartuchos, jeringas, aplicaciones médicas, contenedores para cualquier transporte, cestas para residuos y canecas para residuos, bolsas para residuos, canecas, canecas para polvo, recubridores de canecas, canecas con rodachinas, contenedores en general, tanques para agua/agua usada/productos químicos/gases/aceite/gasolina/diesel, recubrimientos para tanques, cajas, jaulas, estuches para baterías, dispositivos médicos tales como pistones, aplicaciones oftálmicas, dispositivos para diagnóstico y empaque para ampollas farmacéuticas

VII-1) recubrimiento de extrusión (papel para fotografía, tetrapack, recubrimiento para tuberías, artículos domésticos de cualquier clase (por ejemplo, electrodomésticos, botellas térmicas, perchas para ropa), sistemas de aseguramientos tales como conectores, pinzas para alambres y cables, cremalleras, cierres, cerraduras, y cierres por presión.

35 VII-2) dispositivos para soporte, artículos para el descanso tales como dispositivos deportivos y de ejercicio, tapetes para gimnasia, botes para sky, patines, skys, aletas, superficies para atletismo (por ejemplo campos para tenis), taches, tapas y tapones para botellas y latas.

40 VII-3) mobiliario en general, artículos espumados (cojines, absorbedores de impacto), espumas, esponjas, telas para platos, carpetas, sillas para jardín, sillas para estadio, mesas, sillones, juguetes, juegos de construcción (tableros/ figura/bola), casas de juego, deslizadores y vehículos para jugar.

VII-4) materiales para almacenamiento óptico y magnético de datos.

VII-5) artículos para cocina (para comer, beber, cocinar, almacenar).

45 VII-6) cajas para CD´s, casetes y cintas de vídeo; artículos electrónicos DVD, suministros de oficina de cualquier clase (bolígrafos, sellos y almohadillas de tinta, ratones, estanterías, soportes), botellas de cualquier volumen y contenido (bebidas, detergentes, cosméticos incluyendo perfumes) y cintas adhesivas.

VII-7) artículos de calzado (zapatos/ suelas para zapatos), suelas internas, apoyaduras, adhesivos , adhesivos estructurales, cajas para alimentos (frutas, vegetales, carnes, pescados), papel sintético, etiquetas para botellas, articulaciones artificiales (humanas) placas para impresión (flexográficas), circuitos impresos y tecnologías de despliegue.

- 5 VII-8) dispositivos para polímeros rellenos (talco, tiza arcilla para porcelana (kaolin), wollastonita, pigmentos, negro de carbono, TiO₂, mica, nanocompuestas, dolomita, silicatos, vidrio, asbestos.

10 Así, la presente divulgación también se relaciona con artículos en particular películas, tuberías, cintas, perfiles, botellas, tanques o contenedores, fibras, compuestos de moldeo, enlazantes para recubrimiento de superficie, especialmente recubrimientos en polvo, adhesivos o cementos que contiene un nanocompuesto poliolefínico tal como se describió más arriba.

Se prefiere una película como material de barrera, la película puede prepararse como una película por soplado, por fusión o a través de recubrimiento por extrusión.

15 Una realización adicional se relaciona con un artículo moldeado que contiene un nanocompuesto de poliolefina como se describe más arriba. El moldeo se efectúa en particular por inyección, soplado, compresión, roto moldeo o moldeo por presión o extrusión.

Una realización preferida es probablemente el uso de un surfactante no iónico para intercalar y exfoliar un agente de relleno y dispersar el agente de relleno en la matriz de poliolefina para formar un nanocompuesto.

Los surfactantes, agentes de relleno y poliolefinas no iónicos preferidos, son los mismos que los descritos en el proceso para la preparación de los nanocompuestos de poliolefina.

- 20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente.

Las partes o porcentajes se refieren al peso.

Ejemplo 1: preparación de nanocompuesto de polipropileno en un mezclador por tandas.

25 50g de polipropileno [Basell KY 6100 (RTM)], se mezclan con 0.25% de Irganox 1010 (RTM) (pentaeritritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato]) y 0.25 % de Irgafos 168 (RTM) (tris(2,4-di-tert-butilfenil) (fosfito), 5 % de una arcilla de montmorillonita [Cloisite (Na+) (RTM) obtenida deSouthern Clay Industries] y 2.5% de un surfactante no iónico de acuerdo a la tabla 1 en una copa plástica y se adicionan entonces a la mezcladora por lotes operando a 25 rpm y 180°C, la mezcla se lleva entonces a 50 rpm por 10 minutos. El moldeo de inyección a pequeña escala se lleva a cabo con un moldeador Minimax CS-183MMX. La cámara de mezcla es precalentada a 230°C y el molde es calentado en

30 horno a 120°C por una hora antes de la inyección de moldeo. Se colocan en la cámara mezcladora aproximadamente 5g del material y se calientan por 4 a 5 minutos. Se ejecuta un pequeño ciclo de moldeo del Minimax moulder CS-183 MMX antes de que se coloque el molde en posición. Se producen 6 barras de tracción con las dimensiones 18 mm por 5 mm por 0.85 mm por cada 5g de material.

35 El ensayo de tracción es llevado a cabo de acuerdo a la norma ASTM D 638 con un probador de tensión Rheometrics Minimat 2000 (RTM) equipado con una célula de carga de 1000N (40 mm/min). Los resultados se resumen en la tabla 1.

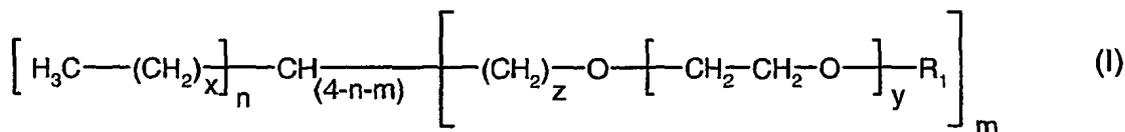
40 Tabla 1

Ejemplo	Surfactantes no iónicos	d-001 in Åc)	Modulo normalizado de elasticidade)
1a ^{a)}	ninguno	10	1.12

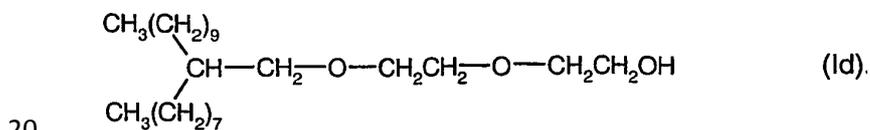
(continuación)

Ejemplo	Surfactantes no iónicos	d-001 in Åc)	Modulo normalizado de elasticidade)
1b ^{b)}	Nafol 1822 + 2EOd)	13	1.16
1c ^{b)}	PE-b-PEO (MW 920)t)	17	1.25
1d ^{b)}	PE-b-PEO (MW 1400)g)	14	1.20
1e ^{b)}	Aduxol GA8-03h)	13.4	1.16
1f ^{b)}	Aduxol GA10-03i)	13.3	1.20
1g ^{b)}	Aduxol GA7-02j)	13.7	1.11
1h ^{b)}	DAB25k)	13.6	1.16
1i ^{b)}	DAB50l)	14.7	1.20

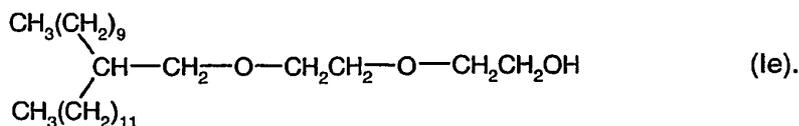
- 5 a) Ejemplo comparativo
 b) Ejemplo de acuerdo a la invención
 c) Distancias intercapas determinadas por difracción de rayos X.
 d) Nafol 1822 + 2EO es un polietileno-poli (óxido de etileno en bloque lineal de la fórmula 1



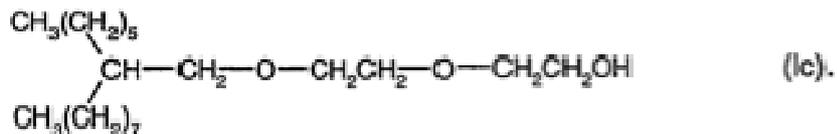
- 10 En donde m es 1, n es 1, x promedio es 20, y promedio es 2, z es 0 y R₁ es hidrógeno.
 e) El modulo normalizado de elasticidad relativo al polipropileno procesado bajo condiciones similares (= a 1.0).
 f) PE-b-PEO (MW 920) (RTM) es un polietileno-poli (óxido de polietileno en bloque lineal de la fórmula 1, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 32, y promedio es 10, z es 0, y R₁ es hidrógeno.
 15 g) PE-b-PEO (MW 1400) (RTM) es un polietileno-poli(óxido de etileno en bloque lineal) de la fórmula 1 en donde m es 1, n es 1, x promedio es 50, y promedio es 15, z es 0, y R₁ es hidrógeno.
 h) Aduxol GA8-03 (RTM) es un compuesto de la fórmula 1d



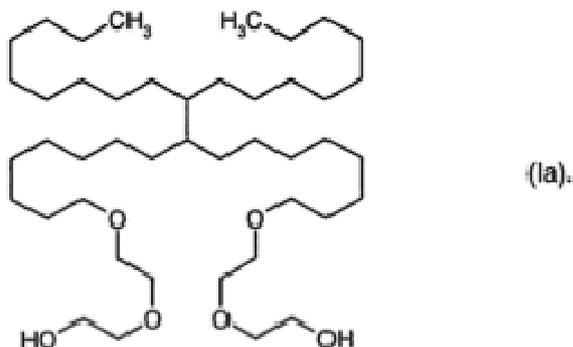
- l) Aduxol GA8-03 (RTM) es un compuesto de la fórmula 1e



- 25 j) Aducol GA7-02 (RTM) es un compuesto de fórmula 1c

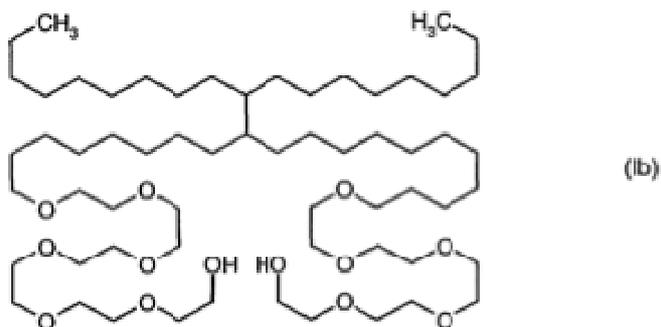


k) DAB25 (RTM) es un compuesto de la fórmula la



5

l) DAB50 (RTM) es un compuesto de la fórmula lb



10 El espectro de difracción de rayos X (XRD) muestra que todos los surfactantes no iónicos de acuerdo a la tabla 1 intercalan la arcilla usada en los experimentos directos de mezcla de fusión en el mezclador por tandas. Esto se demuestra por un incremento con el espacio entre las láminas de arcilla- de 10 Å a 13-17Å. La elasticidad de los módulos de muestra es mejorada 4-25% sobre propileno.

15 **Ejemplo 2:** Preparación de nanocompuestos de polipropileno en un mezclador por tandas.

Los nanocompuestos son preparados como se describe en el ejemplo 1 pero con 2.5% de un surfactante no iónico de acuerdo con la tabla 2.

20

Tabla 2.

Ejemplo	Surfactante no iónico	d-001 in Åc)	Elasticidad normalizada de módulos)
2a ^{a)}	ninguno	10	1.12
2b ^{b)}	DBE 224 (RTM) ^{e)}	14	1.32
2c ^{b)}	DBE 821 (RTM) ^{f)}	17	1.32

(continuación)

Ejemplo	Surfactante no iónico	d-001 in Åc)	Elasticidad normalizada de módulos)
2d ^{b)}	Tegomer ME 1010 (RTM) ^{g)}	17.3	1.36

- 5 a) Ejemplo comparativo.
 b) Ejemplo de acuerdo a la invención.
 c) Distancia inter capas determinada por difracción de rayos X.
 d) Módulos normalizados de elasticidad relativa al polipropileno procesados bajo condiciones similares (=1.0).
 e) DBE 224 (RTM) es dimetilsiloxano-etileno óxido-bloque copolímero (25% no siloxano, MW 10000), comercialmente disponible de ABCR GmbH & Co KG (Karlsruhe, Germany).
 10 f) DBE 821 (RTM) es dimetilsiloxano-etileno óxido-bloque copolímero (85% no siloxano, MW3600), comercialmente disponible de ABCR GmbH & Co KG (Karlsruhe, Germany).
 g) Tegomer ME 1010 (RTM) es un copolímero de polioxietileno polimetil metacrilato en bloque, comercialmente disponible de Goldschmidt AG (Essen, Germany).

15 El espectro de difracción de rayos X (XRD) muestra que todos los surfactantes no iónicos de acuerdo a la tabla 2 intercalan la arcilla usada en los experimentos directos de mezcla de fusión en el mezclador por tandas. Esto se demuestra por un incremento en el espaciado-d entre el espaciado de las láminas de arcilla de 10 Å a 14-17 Å. La elasticidad de los módulos de la muestra es mejorada 32-36% sobre el polipropileno.

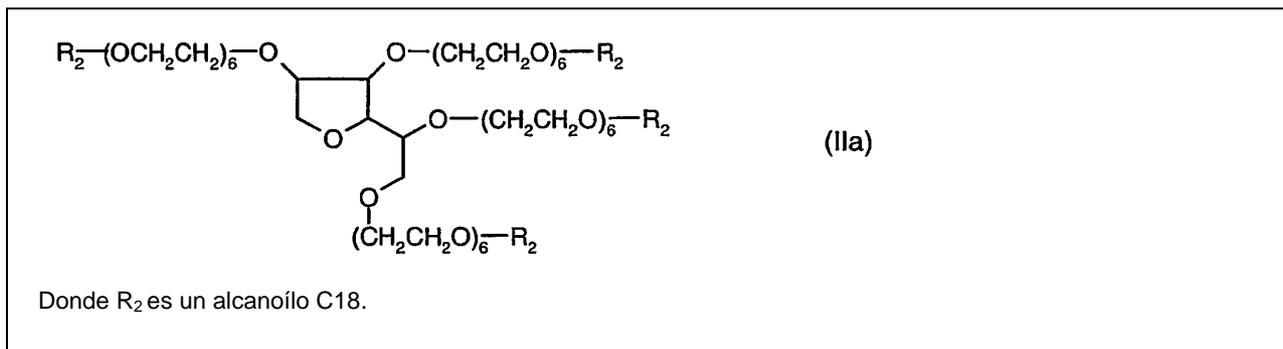
20 **Ejemplo 3:** preparación de nanocompuestos de polipropileno en un mezclador por tandas.

Los nanocompuestos se prepararon como se describió en el ejemplo 1 pero con 2.5% de un surfactante no iónico de acuerdo en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Surfactante no iónico	d-001 in Åc)	Modulus de Elasticidad normalizados ^{d)}
3a ^{a)}	Ninguno	10	1.12
3b ^{b)}	Sorbitan monoleato	13.7	1.32
3c ^{b)}	Sorbitan trioleato	12	1.21
3d ^{b)}	Sorbitan monoestearato	13.7	1.36
3e ^{b)}	sorbitan éstere) etoxilado	12	1.16

- 30 a) Ejemplo comparativo.
 b) Ejemplo de acuerdo a la invención.
 c) Distancia inter capas determinada por difracción de rayos X.
 d) Elasticidad a los módulos normalizados relativo al polipropileno procesado bajo condiciones similares (=1.0)
 e) Éster desorbitan etoxilado como un compuesto de la fórmula IIa



5 El espectro de difracción de rayos X (XRD) muestra que todos los surfactantes no iónicos de acuerdo a tabla 3 intercalan la arcilla usada en los experimentos directos de mezclado fundido en el mezclador por tandas. Esto se demuestra por un incremento en el espaciado-d entre el espacio de las láminas de arcilla de 10Å a 12-14Å. La elasticidad de los módulos de las muestras es mejorada 16-36% sobre el propileno.

10 **Ejemplo 4:** Preparación de nanocompuestos de polipropileno en una extrusora de tornillos gemelos.

15 El procesamiento se lleva a cabo con una extrusora de tornillos gemelos Japan Steel Works con un diámetro de 30 mm de un radio UD 42 (JSW TEX 30) que comprende 10 secciones de cuerpos cilíndrico de temperatura controlada cada una con un UD de 3.5, tres zonas de muestreo no calentadas con UD 1.167, y un bloque de alimentación de enfriamiento con UD 3.5. La configuración del tornillo consiste de una combinación de mezclado, amasamiento y arrastre de elementos familiares para los expertos en la técnica. Los materiales son alimentados en la extrusora vía un alimentador gravimétrico JSW TTF20 (alimentador 1) y un alimentador gravimétrico K-tron KQX (alimentador 2). El JSW TEX 30 es operado en un módulo de corrotación (auto barrido de toma constante) con un rendimiento de 10 kg/hr y una velocidad de tornillo de 200 rpm. La ventilación de vacío es aplicada a la sección de cuerpo cilíndrico final. El extrudido es enfriado en un baño para hebras lleno con agua y peletizado.

25 En un primer paso se prepara un 25% en peso de la mezcla madre de arcilla. El alimentador 1 comprende un mezclador seco de polipropileno [base HP400N (RTM)] y un estabilizador el cual está compuesto de 0.25% en peso de Irganox 1010 (RTM) (pentaeritritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propionato]) y 0.25 % de Irgafos 168 (RTM) (tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito). El alimentador 2 comprende una mezcla de arcilla [cloisita (Na+) (RTM) obtenido de Southern Clay Industries] y el surfactante no iónico en la relación definida en la tabla 4. Todas las secciones del cuerpo cilíndrico son calentadas a 170°C.

30 En el segundo paso la mezcla madre se coloca por debajo del nivel de arcilla requerido (véase tabla 4) por el mezclado de la mezcla madre (alimentador 2) con el polipropileno más el adicional estabilizador (alimentador 1). La primera sección del cuerpo cilíndrico se calienta a 180°C y las secciones del cuerpo cilíndrico remanentes son calentadas a 200°C.

35 La inyección de moldeo de las muestras extrudidas se lleva a cabo con una máquina de moldeo por inyección Cincinnati Milacron VS55 con un diámetro de 28mm que comprende cuatro secciones de temperatura controlada de UD23/1. La máquina es operada con una fuerza de bloqueo de 50 toneladas y a una presión de inyección máxima de 2005 bar.

La prueba ténsil se lleva a cabo de acuerdo a la norma ISO 521 usando un probador de material ténsil Instron 5500R. Propiedades ténsiles normalizadas (vs polipropileno = 1.0) para nanocompuestos preparados con una relación de ión no surfactante: arcilla de 1:2.

Los resultados se resumen en la tabla 4

40 Tabla 4

Ejemplo	Cantidad de cloisita	Surfactant no iónico	Fuerza Ténsil ^c	Modulus de elasticidad normalizada ^d
4a ^{a)}	1%	Ninguno	1.07	1.08

Ejemplo	Cantidad de cloisita	Surfactant no iónico	Fuerza Ténsil ^c	Modulus de elasticidad normalizada ^d
4b ^{b)}	1%	0.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.09	1.14
4c ^{a)}	3%	Ninguno	1.07	1.13
4d ^{b)}	3%	1.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.08	1.19
4e ^{a)}	5%	Ninguno	1.09	1.25
4f ^{b)}	5%	2.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	1.10	1.28

a) Ejemplo comparativo

b) Ejemplo de acuerdo con la invención

c) Fuerza ténsil normalizada relativa al propileno procesado bajo condiciones similares (=1.0).

d) elasticidad de módulos normalizados respecto al propileno procesado bajo condiciones similares (=1.0)

5 e) PE-b-PEO (MW 575) es un polietileno poli (óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 33, y promedio es 2-3, z es 0, y R₁ es hidrógeno.

Todos los ejemplos de la tabla 4 demuestran que las propiedades mecánicas pueden ser mejoradas en comparación con los nanocompuestos convencionales por el uso de nanocompuestos de surfactantes no iónicos de acuerdo con la presente invención.

10 **Ejemplo 5:** preparación de nanocompuestos de polipropileno en una extrusora de tornillos gemelos.

Los ejemplos siguientes demuestran una longitud de segmento óptimo para alcanzar las propiedades ténsiles con un aditivo surfactante no iónico lineal. La máxima mejora en propiedades ténsiles se observa con un surfactante lineal [PE-b-PEO (MW 575)] con un muy corto segmento PEO (-2-3 unidades EO) y un segmento de hidrocarburo corto comparativamente (-30 carbonos). Se observan propiedades similares mejoradas con arcillas natural (Cloisita Na+) y sintéticas (Somasif ME100).

15

Las condiciones del proceso son similares al Ejemplo 4 pero se prepara un mezclado en seco de aditivo con arcilla a temperatura ambiente y un 10% de mezcla madre de arcilla. Los resultados se resumen en la tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Arcilla	Sulfactante no ionico	Fuerza Ténsil	Elasticidad normalizada de modulus
5a ^{a)}	5% Na+ Cloisita	Ninguno	0.99	1.09
5b ^{b)}	5% Na+ Cloisita	1% PE-b-PEO (MW 1400) ^{e)}	1.05	1.06
5c ^{b)}	5% Cloisita Na+	1% PE-b-PEO (MW 920) ^{f)}	1.04	1.05
5d ^{b)}	5% Cloisita Na+	1% PE-b-PEO (MW 875) ^{g)}	1.01	1.11
5e ^{b)}	5% Cloisita Na+	1 % PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.02	1.17
5f ^{b)}	5% Somasif ME100	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.04	1.17

(continuación)

Ejemplo	Arcilla	Sulfactante no ionico	Fuerza Ténzil	Elasticidad normalizada de modulus
5g ^{a)}	ninguno	1% PE-b-PEO (MW 575) ^{h)}	1.00	0.95

- a) Ejemplo comparativo.
- b) Ejemplo de acuerdo con la invención.
- 5 c) Fuerza ténsil normalizada relativa al propileno procesado bajo condiciones similares (=1.0)
- d) Elasticidad normalizada de modulus relativa al propileno procesado bajo condiciones similares (=1.0)
- e) PE-b-PEO (MW 1400) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 50, y promedio es 15, z es 0, y R₁ es hidrógeno
- 10 f) PE-b-PEO (MW 920) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 32, y promedio es 10, z es 0, y R₁ es hidrógeno.
- g) PE-b-PEO (MW 875) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 50, y promedio es 4, z es 0, y R₁ es hidrógeno.
- h) PE-b-PEO (MW 575) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 33, y promedio es 2-3, z es 0, y R₁ es hidrógeno.

15 **Ejemplo 6:** Preparación de nanocompuestos de polipropileno en una extrusora de tornillos gemelos.

Los siguientes ejemplos demuestran el uso de poli(dimetil siloxano) (PDMS) con base en surfactantes no iónicos. El máximo mejoramiento de las propiedades ténsiles se observa con polímeros de bajo peso molecular con segmentos PDMS cortos.(DBE-712) a un 1% de nivel con respecto al polipropileno. Las propiedades con DBE- 712 disminuyen con niveles de aditivos más altos. Las muestras se preparan utilizando el proceso en condiciones similares al ejemplo 4 pero el aditivo es premezclado con arcilla a 8° C y en el paso1 se prepara una mezcla madre al 10% de arcilla. Los resultados se resumen en la tabla 6.

20

Tabla 6

Ejemplo	Surfactante no ionico	Fuerza Ténzil ^c	Elasticidad Normalizada de Modulus ^d	Elongacion a la ruptura ^e	Impacto de la Fuerza Ténzil
6a ^{a)}	ninguno	1.05	1.26	1.0	1.14
6b ^{b)}	1% DBE-712 ^{g)}	1.08	1.19	1.81	1.41
6c ^{b)}	2.5% DBE-712 ^{g)}	1.04	1.11	2.70	1.41

- a) Ejemplo comparativo
- b) Ejemplo de acuerdo con la invención
- 25 c) Fuerza ténsil normalizada al propileno procesado bajo condiciones similares (=1.0).
- d) Elasticidad normalizada de modulus relativo al propileno procesado bajo condiciones similares (=1.0)
- e) Elongación normalizada a la ruptura relativa a 5% de arcilla, nanocompuesto de surfactante no iónico (a) (=1.0)

- f) Fuerza de impacto ténsil normalizada relativa al polipropileno procesado bajo condiciones similares (=1.0).
 g) DBE-712 es un bloque PDMS-PEO (25/75).

Ejemplo 7: Estabilidad térmica de nanocompuestos de polipropileno bajo aire y nitrógeno.

5 Los siguientes datos demuestran que las muestras preparadas con un aditivo surfactante no iónico [PE-b-PEO (MW 575)] tienen significativamente máxima estabilidad térmica bajo aire ya sea el polipropileno o polipropileno más arcilla no modificada. La estabilidad térmica bajo nitrógeno no se reduce con respecto al polipropileno. Se conoce que la estabilidad térmica de los nanocompuestos convencionales se basa en arcillas orgánicas modificadas y en anhídrido maléico con injerto de polipropileno, y es significativamente reducida con respecto al polipropileno.

10 Las muestras (~10 mg de polvo criotriturado) se calientan de 50 a 500°C a 10°C/ minuto en una termobalanza Mettler T6A/SDTA851 equipada con un robot de muestra T50 801 bajo aire o bajo atmósfera de nitrógeno. El comienzo y final de la temperatura se calculan por el método tangente. Los resultados se resumen en la tabla 7

Tabla 7

Ejemplo	Material	T _{onset} ^o C	T _{end} °C	Tmax °C	Peso residual, %
7a ^{a)}	Polipropileno	280	390	380	0.6
7b ^{a)}	Sulfactate no ionico ^{c)}	269	388	381	6.1
7c ^{b)}	PE-b-PEO (MW 575) ^{d)}	275	409	402	6.2

- 15 a) Ejemplo comparativo
 b) Ejemplo de acuerdo con la invención.
 c) Muestra preparada como en el ejemplo 5a
 d) Muestra preparada como en el ejemplo 5e

Ejemplo 8. Reología oscilatoria de placa y placa

20 La viscosidad de las muestras es altamente reducida con respecto al polipropileno. Arcillas convencionales orgánicas modificadas y nanocompuestos derivados tienen viscosidad incrementada significativamente. Los nanocompuestos de la presente invención son procesados más rápidamente que los nanocompuestos convencionales basados en arcillas orgánicas modificadas.

25 El comportamiento de fusión de las mezclas y de los componentes puros en el bajo rango de tasa de corte (frecuencia) se estudia usando un reómetro dinámico ARES (Advanced Rheometric Expansion Systems). Las menciones se llevan a cabo en la configuración placa-placa con una abertura de 1.5 a 2.0 mm. Los especímenes son discos con diámetro de 25mm cortados de aproximadamente 2 mm de espesor, láminas preparadas por moldeo de compresión. Los experimentos de frecuencia de barrido se llevan a cabo con cada uno de los materiales en un rango de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s. con resultados colectados a cinco puntos por décadas. La temperatura de los experimentos se estableció a 200°C, correspondiendo a la temperatura de preparación del compuesto. Los resultados se resumen en la tabla 8

30 Tabla 8

Ejemplo	Polipropileno estabilizado	cloisita Na+	sulfactante no ionico	complejo de viscosidad, Pa.s @ 200°C para frecuencia [rad/sec]			
				0.1	1.0	1.0	100
8a ^{a)}	100% solo	ninguno	ninguno	3060	2320	1145	385

ES 2 362 422 T3

8b ^{a)}	100% solo (procesado)	ninguno	ninguno	3160	2340	1170	395
------------------	--------------------------	---------	---------	------	------	------	-----

(continuación)

Ejemplo	Polipropileno estabilizado	cloisita Na+	sulfactante no ionico	complejo de viscosidad, Pa.s @ 200°C para frecuencia [rad/sec]		
8c ^{a)}	95%	5%	ninguno	2985 1945	940	315
8d ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO	2975 2150	1065	360
8e ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW875) ^{d)}	3060 2025	980	330
8f ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW920) ^{e)}	3065 2010	970	325
8g ^{b)}	94%	5%	1% PE-b-PEO (MW1400) ^{f)}	3185 2100	1020	340

a) Ejemplo comparativo.

b) Ejemplo de acuerdo con la invención.

5 c) PE-b-PEO (MW 575) (RTM) es un polietileno (óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 33, y promedio es 2-3, z es 0, y R₁ es hidrógeno.

d) PE-b-PEO (MW 875) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 50, y promedio es 4, z es 0, y R₁ es hidrógeno.

10 e) PE-b-PEO (MW 920) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 32, y promedio es 10, z es 0, y R₁ es hidrógeno.

15 f) PE-b-PEO (MW 1400) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 50, y promedio es 15, z es 0, y R₁ es hidrógeno.

Ejemplo 9: Estabilidad térmica de largo plazo de nanocompuestos de polipropileno.

20 En un primer paso se prepara un 10% en peso de la mezcla madre de arcilla, consistente de Profax®PH 350 (Basell Poliolefins, Germany), 0.25% en peso de Irganox B225 (RTM) [1 : 1 mezcla de Irganox 1010 (RTM) (pentaeritritol éster de ácido 3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propiónico) y Irgafos 168 (RTM) (tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfite)], Cloisita (Na⁺) [(RTM) obtenida de Southern Clay Industries] y el surfactante no iónico en la relación definida en la tabla 9, en una extrusora de tornillos gemelos Werner&Pfleiderer Werner&Pfleiderer (ZSK25) a una temperatura de al menos 200°C.

25 En el segundo paso de la mezcla madre se coloca hacia abajo del nivel de arcilla requerido (tabla 9) mezclando la mezcla madre (alimentador 2) con el estabilizador adicional de polipropileno (alimentador 1). La primera sección del cuerpo cilíndrico se calienta a 180°C y las seccion es del cuerpo cilíndrico restantes se calientan a 200°C.

El moldeo por inyección de las muestras extrudidas se lleva a cabo con un Arbug 320 S a una temperatura de 230°C.

30 La prueba ténsil se realiza de acuerdo con la norma ISO 521 las cual es un material probador ténsil de Instron 5500R.

Tabla 9:

Ejemplo	% Cloisita	Surfactante no iónico	Días hasta quebramiento ^c [d]	modulos Ténsiles
9a ^{a)}	5	Ninguno	19	1.07
9b ^{b)}	5	2.5% PE-b-PEO (MW 575) ^{e)}	>42	1.09

(continuación)

Ejemplo	% Cloisita	Surfactante no iónico	Días hasta quebramiento ^c [d]	modulos Ténsiles
9c ^{b)}	5	2.5% Aduxol GA10-03 ^{f)}	>42	1.10

a) Ejemplo comparativo.
 b) Ejemplo de acuerdo con la invención.
 5 c) Envejecimiento del horno a 135°C
 d) Elasticidad normalizada de modulus relativo al polipropileno procesado bajo condiciones similares (=1.0).
 10 e) PE-b-PEO (MW 575) (RTM) es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I, en donde m es 1, n es 1, x promedio es 33, y promedio es 2-3, z es 0, y R1 es hidrógeno.
 f) Aduxol GA 10-03 es el compuesto de la fórmula Ie

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \\
 \diagdown \\
 \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\
 \diagup \\
 \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}
 \end{array}
 \quad (\text{Ie})$$

15

La presencia de las surfactantes no iónicos mejora la estabilidad térmica a largo plazo de 19 días (nanocompuestos sin surfactantes no iónicos) hasta más de 42 días.

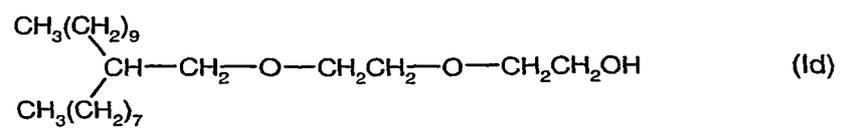
20 **Ejemplo 10:** Hidrotalcita basada en nanocompuestos de polipropileno.

Los nanocompuestos se preparan como se describe en el ejemplo 9 pero con 5% de Hidrotalcita [hicitá 713 (RTM)] en vez de la arcilla [Cloisita (Na+) (RTM) obtenida de Southern Clay Industries].

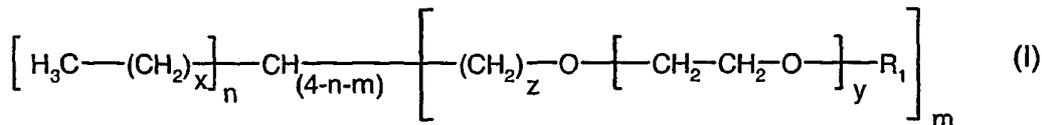
25 Tabla 10

Ejemplo	% Hicitá 713	Surfactante no iónico	Elongación a la ruptura ^{c)}	Módulos Ténsiles ^{d)}
10a ^{a)}	5	-	0,88	1.07
10b ^{b)}	5	1 % Aduxol GA8-03 ^{e)}	1,09	1.30
10c ^{b)}	5	1 % Nafol 1822C + 2EO ^{f)}	1,02	1.33
10d ^{b)}	5	1 % Tegomer1010 ^{g)}	1,00	.45

a) Ejemplo comparativo.
 b) Ejemplo de acuerdo con la invención.
 30 c) Fuerza Ténsil Normalizada relativa al polipropileno procesado bajo condiciones similares (= 1.0).
 d) Elasticidad de módulos normalizada relativos al polipropileno procesado bajo condiciones similares (=1.0).
 e) Aduxon GA8-03 es una compuesto de la fórmula Id



f) Nafol 1822 + 2EO es un polietileno poli(óxido de etileno) en bloque lineal de la fórmula I



en donde m es 1, n es 1, x promedio es 20, y promedio es 2, z es 0, y R1 es hidrógeno.

g) Tegómero ME 1010 (RTM) es un copolímero de polimetil metacrilato de polióxietileno en bloque, comercialmente disponible de Goldschmidt AG (Essen, Germany).

Los ejemplos demuestran que las propiedades mejoradas de los nanocompuestos de polipropileno de hidrotalcita contiene surfactantes no iónicos. El módulo Ténsil se mejoró hasta el 45 % donde la elongación a la ruptura se retuvo al valor del polipropileno usado.

Ejemplo 11: Propiedades físicas de películas de nanocompuestos LDPE.

Los compuestos de nanocompuestos ALDPE se preparan en una extrusora Haake TW100 a una temperatura de casi 180°C. El compuesto consistía de (Lupolen®2420F 350, Basell Poliolefins, Germany), 0.1 % en peso de Irganox B921 (RTM) [1 : 2 mezcla de Irganox 1076 (n-octadecil 3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil]propionato) e Irgafos 168 (RTM) (tris(2,4- di-tert-butilfenil) fosfito)], 4% de arcilla [Cloisita (20A) (RTM) obtenida de Southern Clay Industries o Somasif ME-100 (RTM) obtenida de CO-OP Chemical Co., LTD.) Y un surfactante no iónico en la relación definida en la tabla 11.

Una película A LDPE se sopla en el Haake TW100 con un anillo coloreado de 25 mm a una temperatura de 200°C. Se obtienen películas de LDPE de aproximadamente 50-80 m. Las mediciones de la permeabilidad del oxígeno se llevan a cabo en un instrumento de Modern Controls Inc. De acuerdo con la DIN 53380, parte 3. Los resultados se resumen en la tabla 11.

Tabla 11:

Ejemplo	% Arcilla	Surfactante no iónico	Espesor ^{c)} [mm]	Permeabilidad al oxígeno ^{d)}
11a ^{a)}	no arcilla		0,053	1
11b ^{b)}	4% Cloisita 20A	1% Aduxol GA8-03 ^{e)}	0,059	0,70
11c ^{b)}	4% Somasif ME100	1% Aduxol GA8-03 ^{e)}	0,061	0,63

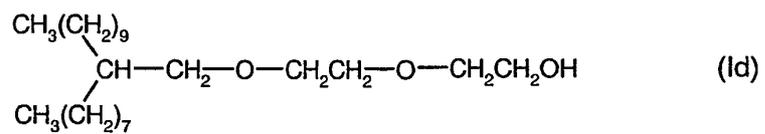
a) Ejemplo comparativo.

b) Ejemplo de acuerdo con la invención.

c.) Espesores de las películas LDPE preparadas

d) Permeabilidad al oxígeno normalizado (vs polipropileno=1.0)

e) Aduxol GA8-03 es un compuesto de la fórmula Id



La permeabilidad del gas oxígeno de un surfactante no iónico que contiene nanocompuestos LDPE se reduce en aproximadamente 37% comparado con las películas LPDE puras. Adicionalmente se mejoraron las propiedades ópticas, respectivamente la transparencia de las películas LDPE por adición de surfactantes no iónicos

5

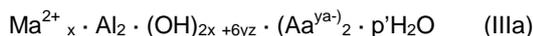
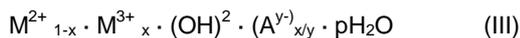
10

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de nanocompuestos de poliolefinas el cual comprende mezclas fundidas entre 120 y 290 °C con una mezcla de

5 a) una poliolefina,

b) un agente de relleno el cual es un filosilicato natural o sintético o una mezcla de tales filosilicatos, o un hidrocarbonato láminado de la fórmula general III o IIIa



10 donde

M^{2+} = Mg, Ca, Sr, Zn, Sn y/o Ni,

Ma^{2+} es al menos un metal de la serie que consiste de Mg y Zn,

M^{3+} = Al, B o Bi,

A^{y-} es una anión que tiene la valencia y

15 y es un número de 1 a 4,

Aa^{ya-} es un anión que tiene valencia ya,

x es un número de 0 a 0.5 y

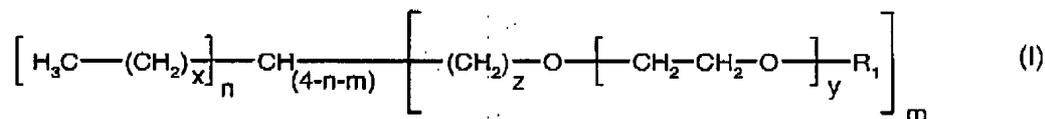
p es un número de 0 a 20,

p' es un número positivo de 0.5 a 15,

20 x' que va de 2 a 6 y

z que va de un número positivo menor que 2; y

c) es un surfactante no iónico el cual es un éster sorbitano, un copolímero de dimetilsiloxano-óxido de etileno en bloque, un copolímero de poli (metil metacrilato)-bloque-poli(oxietileno) o un compuesto de la fórmula I



25 en donde

m es 1 o 2,

n es 1 o 2,

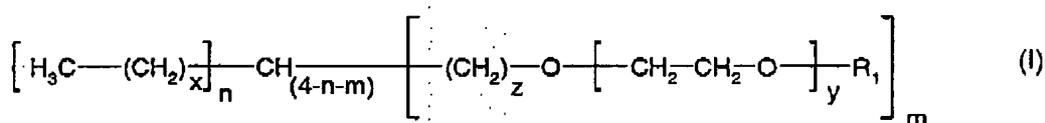
x es mayor que o igual a 1,

y es mayor que o igual a 1,

30 z es mayor que o igual a 0, y R_1 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{25} ,

caracterizado por que el agente de relleno (b) no ha sido preintercalado

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el agente de relleno es montmorillonita, bentonita, beidelita, mica, hectorita, saponita, nontronita, sauconita, vermiculita, ledikita, magadita, kenyaita, estevensita, volkonskoita, hidrotalcita o una mezcla de las mismas.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el surfactante no iónico es un copolímero de bloque o de injerto que contiene un segmento hidrofílico e hidrofóbico el cual no contiene una funcionalidad onio.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el hidrocarbonato láminado se selecciona de las hidrotalcitas de la fórmula
- $$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O},$$
- $$\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O},$$
5. 4MgO · Al₂O₃ · CO₂ · 9H₂O,
- $$4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$$
- $$\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O},$$
- $$\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}.$$
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el éster sorbitano es un éster de sorbitol de un sorbitano etoxilado con un ácido carboxílico C₁₂-C₂₅.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliolefina es polietileno o polipropileno o un copolímero de los mismos.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de relleno está presente en una cantidad que va de 1 a 15% con base en el peso de la poliolefina.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante no iónico está presente en una cantidad de 0.1 a 7.5%, con base en el peso de la poliolefina.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente, además de los componentes (a), (b), (c), aditivos adicionales.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende como aditivos adicionales antioxidantes fenólicos, estabilizadores ante la luz, estabilizadores para procesamientos, pigmentos, colorantes, plastificantes, compatibilizadores, agentes endurecedores, agentes tixotrópicos, auxiliares de elevación consumidores de ácido y/o pasivadores de metal.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende como aditivo adicional 0,01 a 10% en peso de un agente nucleante.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla del agente de relleno y el surfactante no iónico, y en donde los aditivos adicionales aplicables, se adicionan a la poliolefina en la forma de una mezcla madre la cual contiene la mezcla en una concentración desde 2.5 a 40% en peso.
13. Uso de un surfactante no iónico el cual es un éster de sorbitano, un copolímero en bloque de dimetil siloxano con óxido de etileno, un copolímero poli(metil metacrilato)-bloque-poli(oxietileno) o un compuesto de la fórmula I.



en donde

m es 1 o 2,

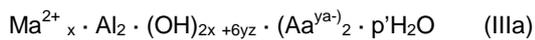
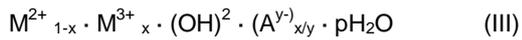
n es 1 o 2,

x es mayor que o igual a 1,

y es mayor que o igual a 1,

z es mayor que o igual a 0, y R₁ es hidrógeno o un alquiló C₁-C₂₅,

- 5 para intercalar, exfoliar y dispersar un agente de relleno en un paso simple en una matriz de poliolefina para formar un nanocompuesto, en donde el agente de relleno, el cual no ha sido preintercalado, como un laminado natural o sintético, filosilicato o una mezcla de tales filosilicatos o un hidrocarbonato laminado de la fórmula general III o IIIa



- 10 en donde

M²⁺ = Mg, Ca, Sr, Zn, Sn y/o Ni ,

Ma²⁺ es al menos un metal de la serie que consiste de Mg y Zn,

M³⁺ = Al, B o Bi,

A^{y-} es una anión que tiene la valencia Y

- 15 y es un número de 1 a 4,

Aa^{ya-} es un anión que tiene valencia ya,

x es un número de de 0 a 0.5 y

p es un número de 0 a 20,

p' es un número positivo de 0.5 a 15,

- 20 x' que va de 2 a 6 y

z que va de un número positivo menor que 2.