

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 143**

51 Int. Cl.:

B29B 7/90 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2003 E 03756505 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 1525078**

54 Título: **Método para obtener materiales termoplásticos nanocompuestos mediante exfoliación de partículas minerales laminares en una matriz polimérica y materiales nanocompuestos obtenidos**

30 Prioridad:

26.07.2002 FR 0209509

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

27.09.2013

73 Titular/es:

**MULTIBASE S.A. (100.0%)
Zone Industrielle Chartreuse-Guiers
38380 St. Laurent du Pont, FR**

72 Inventor/es:

**BAYET, ALAIN;
BOUCARD, SYLVAIN y
PRELE, PATRICK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 424 143 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

Método para obtener materiales termoplásticos nanocompuestos mediante exfoliación de partículas minerales laminares en una matriz polimérica y materiales nanocompuestos obtenidos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para conformación de materiales termoplásticos nanocompuestos mediante exfoliación, en una matriz polimérica termoplástica, de partículas inorgánicas laminares apiladas que, antes de su exfoliación, están en forma de aglomerados laminares cuyas láminas, que conforman plaquetas, están superpuestas e interconectadas.

10 La invención se refiere más especialmente a un método para obtener materiales termoplásticos nanocompuestos, compuesto de una matriz polimérica termoplástica y nanocargas dispersas en dicha matriz, siendo el resultado estas nanocargas de la exfoliación de la matriz polimérica en estado termoviscoso de partículas inorgánicas laminares apiladas, inicialmente modificadas por un agente organofílico para convertirlas en compatibles, al menos parcialmente, con la matriz polimérica.

15 La invención también se refiere a materiales termoplásticos nanocompuestos compuestos de una matriz polimérica y nanocargas dispersas de manera controlada en la matriz.

Finalmente, la invención se refiere a artículos fabricados mediante materiales termoplásticos nanocompuestos que son el resultado de este método.

Estado de la técnica

20 Los materiales nanocompuestos son el resultado de la introducción y dispersión de cargas inorgánicas nanométricas en una matriz polimérica termoplástica o termoestable con el fin de crear materiales poliméricos de nanocargas con notables propiedades tales como propiedades mecánicas, propiedades térmicas, propiedades superficiales, propiedades de barrera para gases y retardantes de incendios mejoradas, comparadas con las mismas propiedades de los materiales poliméricos que contienen cargas inorgánicas convencionales, con dimensiones cercanas pero mayores que el micrómetro (μm), tales como cargas inorgánicas conocidas que están compuestas, a modo de ejemplo, por carbonato de calcio, caolines, alúminas, sílices, talco u otros productos.

25 Las nanocargas inorgánicas proceden de forma típica de arcillas laminares que están en forma de aglomerados laminares con placas apiladas e interconectadas que forman láminas, que se deben exfoliar antes de proporcionar monoláminas de tamaño preferentemente nanométrico no superior a 8000 Å, es decir 800 nanómetros.

30 Para exfoliarse, estas arcillas laminares con el aspecto de placas apiladas de láminas o placas superpuestas se someten a un tratamiento adecuado que es probable que garantice la separación de las láminas entre sí, para conseguir, deseablemente, en el mejor de los casos, el estado deseado de plaquetas independientes elementales o láminas y/o apilados parcialmente desintegrados de plaquetas o láminas, de forma que las plaquetas o láminas liberadas de esta forma tienen un espesor no superior a 100 Å, y preferiblemente no superior a 50 Å.

35 Si se pueden separar entre sí, las láminas elementales de arcilla deben poder dispersarse de forma homogénea en una matriz polimérica, sin la creación de zonas de sobreconcentración o infraconcentración de nanocargas o fenómenos de reaglomeración local de las láminas, y debe poder recibirse y aceptarse por el material polimérico que constituye la matriz. En otras palabras, las nanocargas deben ser compatibles de forma natural o convertirse en compatibles con el medio receptor, es decir la matriz polimérica.

40 Para conseguir la separación/liberación de las láminas que conforman los aglomerados mencionados, y después la capacidad de dispersar estas láminas liberadas de forma homogénea en un medio polimérico, y finalmente su aceptación por dicho medio con el que se han vuelto compatibles, las arcillas laminares previstas para convertirse en nanocargas se someten sucesivamente a tratamientos adecuados que favorecen su exfoliación, es decir, su separación más o menos completa en monoláminas.

45 En un primer tipo de tratamiento y puesto que están previstas para introducirse como cargas en un medio orgánico, los aglomerados de arcilla laminar se vuelven organofílicos por tratamiento en un medio líquido que comprende un intercambio de cationes entre los iones de sodio presentes en las superficies de la arcilla laminar y un catión a intercambiar, tal como amonio o fosfonio, proporcionados por compuestos orgánicos de tipo 'onio'. Estos compuestos orgánicos de tipo 'onio' son, a modo de ejemplo, compuestos orgánicos catiónicos que tienen la fórmula ${}^+\text{NH}_3\text{R}_1$, ${}^+\text{NH}_2\text{R}_2\text{R}_3$ o ${}^+\text{PR}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$, en donde los radicales R_1 a R_7 son cadenas de hidrocarburo alifático que tienen al menos cuatro átomos de carbono.

50 Estos compuestos orgánicos de tipo catiónicos penetran a través de los intersticios entre las láminas de la arcilla y se adhieren, durante la operación de intercambio iónico, a la superficie de las láminas de arcilla apiladas formando aglomerados, desestabilizando la organización interlaminar de estos aglomerados mediante un fenómeno de

impedimento estérico. Estos compuestos orgánicos catiónicos inician de este modo y aumentan en 2 nanómetros la distancia interlaminar, y simultáneamente convierten estas láminas en organofílicas.

5 En otro tipo de tratamiento que complementa el primer tipo de tratamiento mencionado, los aglomerados de arcilla laminar que se han convertido en organófilos se vuelven compatibles con el material polimérico que conforma la matriz, en el que las nanocargas resultantes de la exfoliación de los aglomerados de arcilla laminar se deben dispersar.

10 Según este otro tipo de tratamiento, los aglomerados de arcilla laminar organofílicos tratados mediante oligómeros funcionalizados por grupos polares tales como -OH, -COOH, -NH₂ y -NH-R que, gracias a su grupo polar, pueden crear enlaces químicos con los compuestos orgánicos catiónicos que se han adherido a las superficies de las láminas aglomeradas de la arcilla a exfoliar, y de este modo se vuelven compatibles con el material polimérico de la matriz que los recibe.

15 Así, se forman enlaces de tipo químico entre los grupos polares presentes en los oligómeros funcionalizados y las superficies de las láminas organofílicas de la arcilla, de forma que los oligómeros tienden a insertarse ellos mismos entre dichas láminas organófilas, produciendo la desestabilización física de las láminas entre sí aumentando después la distancia interlaminar mediante un fenómeno de impedimento estérico, pasando esta distancia interlaminar de esta forma de 2 nm a 3,5 nm, es decir de 20 Å a 35 Å.

Tratadas de esta forma, con un oligómero que es compatible con el medio de matriz polimérica capaz de recibir la arcilla laminar, estas arcillas laminares se vuelven compatible con este mismo medio polimérico capaz de recibirlas.

20 Según un tercer tipo de tratamiento, los aglomerados de arcilla laminar, que se han vuelto organofílicos por un intercambio catiónico entre los iones sodio, la arcilla laminar y un catión proporcionado por un compuesto orgánico de tipo 'onio', y que se ha tratado mediante oligómeros funcionalizados para volverse compatible con los materiales poliméricos, se introducen en una matriz polimérica termoplástica en estado fundido para exfoliarse mecánicamente y dispersarse en la anterior, realizándose dicha exfoliación y dispersión sometiendo la matriz polimérica fundida, en la que se han introducido las partículas inorgánicas laminares apiladas que conforman los aglomerados organofílicos a exfoliar, a un efecto de cizalladura mecánica significativa de forma que se origina la rotura de los aglomerados y la separación de las láminas de arcilla entre sí, y conseguir su dispersión en dicha matriz.

Muchas publicaciones atestiguan la significación del trabajo emprendido para crear materiales nanocompuestos por exfoliación de arcillas laminares en una matriz de materiales poliméricos en estado fundido.

30 Publicaciones tales como "Intercalation Chemistry" de M. S. Whittingham y A. J. Jacobson, Academic Press, New York, 1982 o "Solid State Ionics", 22, 1986-43, por G. Lagaly describen tratamientos de minerales laminares que presentan capacidades de separación cuando se tratan con un compuesto orgánico iónico mediante intercambio iónico que los convierte en organofílicos.

Otro documento (US-4.739.007) describe:

- 35
- materiales nanocompuestos que consisten en una matriz polimérica de tipo poliamida en la que están dispersas las arcillas, que son silicatos de aluminio y magnesio tales como montmorilonita con una importante capacidad de intercambio catiónico, y
 - un método para producir dichos materiales nanocompuestos.

Este método, destinado a producir dichos materiales nanocompuestos, tiene tres etapas de formación diferenciadas.

40 Según la primera etapa del método, la arcilla con capacidad de intercambio iónico se trata con un agente de hinchamiento que dicha arcilla adsorbe formando un complejo, que a continuación se puede incorporar a un monómero implicado en la formación de una poliamida a una temperatura superior al punto de fusión de dicho monómero. En esta primera etapa del método, este intercambio iónico parece ser fundamental para retirar los iones indeseados presentes en la arcilla, tales como Na⁺, K⁺, Ca²⁺ o Mg²⁺, y su sustitución por iones inorgánicos tales como cobre, hidrógeno, aluminio, o los denominados iones orgánicos como amonio.

45 El agente de hinchamiento utilizado en la primera etapa del método puede ser un compuesto de tipo X⁺-R₁-COOH o X⁺-R₂, en donde X⁺ puede ser amonio y R₁ o R₂ son cadenas de hidrocarburo C₃ a C₁₈, tales como, a modo de ejemplo, el ion trimetilamonio, el ión ácido 4-aminobutírico (NH₃⁺-C₃H₆-COOH) y el ión ácido 18-amino-octadecanoico (NH₃⁺-C₁₇H₃₄-COOH).

50 Este agente de hinchamiento tiene la propiedad particular de reducir la resistencia de la fuerza de cohesión interlaminar entre las plaquetas, por deslizamiento entre las diferentes plaquetas que constituyen las arcillas apiladas y a continuación intercambiando iones como se ha mencionado anteriormente, convirtiendo las plaquetas de dichas arcillas en organófilas, aumentando mediante un efecto estérico la distancia entre estas plaquetas de arcilla y, de este modo, facilitando la penetración entre las plaquetas convertidas en organofílicas del polímero que forma la matriz en el que dichas plaquetas deben dispersarse.

Esta primera etapa del método se puede realizar, a modo de ejemplo, introduciendo la arcilla seleccionada en una solución acuosa que contiene el agente de hinchamiento, y lavando a continuación la arcilla tratada con agua para eliminar los iones extraídos.

5 Según la segunda etapa del método, la arcilla tratada con el agente de hinchamiento y convertida en organófila se mezcla con un monómero de poliamida, realizándose esta mezcla en un reactor adecuado (mortero accionado por un motor), opcionalmente en presencia de un catalizador y un acelerador de la polimerización.

Según la tercera etapa del método, la mezcla de la segunda etapa se calienta a una temperatura adecuada tal como entre 200 °C y 300 °C, para inducir la polimerización y producir un material compuesto que consiste en una matriz polimérica en la que se han dispersado las plaquetas de arcilla.

10 Otros documentos (WO 09304117 y US-5.747.560) describen materiales compuestos que contienen una matriz polimérica en la que se han dispersado partículas inorgánicas en forma de láminas y un método para producir este material compuesto.

El documento US-A-5.747.560 describe un método según el preámbulo de la reivindicación 1.

Este método para producir materiales compuestos consiste en:

15 - en una primera etapa, formar una mezcla que comprende un polímero termoplástico, como una poliamida en estado fundido que forma una matriz líquida, y un material inorgánico pulverulento que consiste en capas laminares en forma de apilados de láminas o placas que se han vuelto compatibles con la matriz polimérica por acción de un agente de hinchamiento orgánico iónico, o un compatibilizador orgánico iónico que actúa como intercambiador de iones, siendo dicho agente seleccionado del grupo de cationes orgánicos tales como los iones de amonio cuaternario de tipo NH_3^+R_1 y $\text{NH}_2^+\text{R}_2\text{R}_3$, y los iones fosfonio cuaternario de tipo $\text{P}^+\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$, en donde los grupos R_1 a R_7 son grupos hidrocarburo que comprenden, a modo de ejemplo, de 5 a 12 átomos de carbono.

20 El material laminar usado se ha seleccionado del grupo de arcillas de tipo esmectita, tales como, a modo de ejemplo, arcillas de tipo montmorillonita con placas constituyentes que deben tener un espesor como máximo de 100 Å y preferiblemente como máximo de 50 Å.

25 Este material laminar se vuelve organófilo antes de introducirse en la matriz polimérica mediante al menos uno de los agentes anteriormente mencionados, teniendo este compatibilizante la capacidad de insertarse entre las placas y de actuar como un agente de hinchamiento, aumentando la distancia entre dichas placas y, de este modo, disminuyendo la fuerza de cohesión entre placas. Como resultado, este agente convierte la arcilla laminar, que se ha vuelto organófila, en compatible con el polímero que constituye la matriz en estado fundido.

30 - en una segunda etapa, someter la mezcla líquida resultado de la primera etapa a una acción de cizalla para exfoliar o de forma alternativa, deslaminar al menos 90% de los apilados laminares o de placas para formar un material compuesto que comprende una matriz polimérica en la que se han dispersado mediante una intensa cizalla las partículas nanométricas resultantes del tratamiento de separación: la velocidad de cizallamiento es al menos 10 s^{-1} y hasta 20.000 s^{-1} .

El proceso anteriormente mencionado se puede llevar a cabo en un mezclador del tipo conocido en el estado de la técnica tal como un extrusor, un mezclador Banbury o un mezclador Brabender.

40 Otro documento (EP-0846723) también describe materiales compuestos que comprenden una mezcla de una matriz polimérica de poli(alcohol vinílico) y partículas inorgánicas pretratadas, algunas de las cuales están en forma de aglomerados compuestos de láminas apiladas a exfoliar y otras son partículas laminares elementales en forma de láminas independientes, es decir ya exfoliadas.

45 Los aglomerados compuestos de láminas apiladas inorgánicas a exfoliar se han tratado previamente con un intercalador orgánico que puede seleccionarse del grupo constituido por oligómeros o polímeros tales como polivinil pirrolidona y poli(alcohol vinílico) o copolímeros tales como el copolímero de acetato de vinilo y vinilpirrolidona. Durante el tratamiento, este intercalador orgánico tiene la capacidad de insertarse entre las partículas laminares apiladas a exfoliar y de aumentar significativamente la distancia interlaminar entre dos láminas adyacentes en aproximadamente al menos 5 Å hasta aproximadamente 100 Å (Ångström). Con este tratamiento, los aglomerados compuestos por partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar se exfoliarían con facilidad en la matriz polimérica fundida que comprende poli(alcohol vinílico), sin degradar dicho poli(alcohol vinílico).

50 Según su descripción, la exfoliación de los aglomerados pretratados constituidos por láminas inorgánicas apiladas en la matriz de poli(alcohol vinílico) en estado fundido se puede llevar a cabo en un mezclador-amasador discontinuo, tal como un mezclador Banbury o Brabender, o en un mezclador-amasador continuo, como un extrusor, sometiendo la mezcla de la matriz polimérica fundida y los aglomerados inorgánicos laminares a exfoliar a una acción de cizalladura a una velocidad que puede variar de aproximadamente 10 segundo^{-1} a $20.000 \text{ segundo}^{-1}$ y preferiblemente de 100 segundo^{-1} a $10.000 \text{ segundo}^{-1}$.

Para esta acción de exfoliación de los aglomerados inorgánicos laminares a exfoliar en un medio polimérico fundido, dichos aglomerados se pueden someter a una temperatura al menos igual al punto de fusión de los oligómeros y/o polímeros que se han intercalado entre las láminas inorgánicas apiladas a exfoliar, y/o a presiones aplicadas de 0,05 MPa a 6,08 MPa (0,5 atmósferas a 60 atmósferas).

5 El examen del estado de la técnica, a pesar de las notables mejoras propuestas para obtener materiales nanocompuestos, revela inconvenientes que pueden ser importantes y que pueden comprometer, al menos en parte, las excelentes características aportadas por las nanocargas a los materiales poliméricos tales como, a modo de ejemplo, propiedades mecánicas, propiedades térmicas, propiedades superficiales, propiedades de barrera a gases mejoradas, mejores propiedades retardantes de llamas y otros.

10 Se observó que el estado de la técnica:

- se centra en pretratar los aglomerados de partículas inorgánicas laminares a exfoliar, de forma que se facilite la separación de las láminas entre sí y se mejore la capacidad de las láminas inorgánicas elementales que se han exfoliado para dispersarse en la matriz polimérica en estado fundido: estos tratamientos resuelven principalmente la necesidad de convertir en organófilos los aglomerados de partículas inorgánicas laminares a exfoliar y de intercalar entre las láminas inorgánicas a exfoliar, un compuesto orgánico que puede ser un oligómero o un polímero, para aumentar la distancia interlamina y para convertir las partículas inorgánicas laminares, una vez exfoliadas, en compatibles con el polímero que constituye la matriz;

- se describen medios para exfoliar los aglomerados inorgánicos laminares apilados a exfoliar, que se pueden considerar como de alto consumo energético, con respecto también a los niveles de temperatura del medio de exfoliación constituido por la matriz polimérica fundida, que puede ser excesiva, a las presiones a las que se somete el medio de exfoliación (de 0,05 MPa a 6,08 MPa (de 0,5 a 60 atmósferas)), y finalmente a las acciones de cizalla mecánica del medio de exfoliación a una velocidad que parece muy variable, que oscila de 10 segundo⁻¹ a 20.000 segundo⁻¹;

25 aunque estos medios proporcionan resultados que se pueden considerar insuficientes, porque los materiales nanocompuestos producidos por los métodos del estado de la técnica tienen inconvenientes tales como la degradación más o menos perceptible del polímero (polímeros) que constituyen la matriz hospedadora de los aglomerados inorgánicos laminares a exfoliar, la presencia, después de la exfoliación, de aglomerados inorgánicos laminares apilados no exfoliados, una dispersión bastante irregular de las partículas inorgánicas laminares elementales resultantes de la exfoliación dentro de la matriz polimérica en el estado fundido, con el aspecto de zonas de concentración alta y baja de partículas inorgánicas laminares elementales y, finalmente, estos métodos dan como resultado materiales nanocompuestos cuyas características deseadas están debilitadas.

Objetos de la invención

35 Los diferentes objetos de la invención surgen de forma natural de los inconvenientes del estado de la técnica que siguen existiendo y que se deberían eliminar.

Entre los objetos de la invención más importantes, se pueden mencionar:

- la necesidad de eliminar el riesgo de degradación de los compuestos poliméricos que constituyen la matriz debido al choque térmico causado por la excesiva cizalla mecánica de los polímeros en estado termoviscoso;
- 40 - la obligación de realizar la exfoliación de los agregados inorgánicos laminares en la matriz polimérica en un estado termoviscoso con un perfil de temperatura que sea razonable para la integridad del material polimérico de la matriz;
- la necesidad de conseguir, para los aglomerados inorgánicos laminares apilados a exfoliar, una tasa de exfoliación en un medio polimérico en estado termoviscoso de al menos 95% y preferiblemente al menos 98%, para reducir o eliminar en los materiales nanocompuestos, la presencia de aglomerados no exfoliados;
- 45 - el requisito adicional de conseguir una dispersión homogénea en la matriz polimérica en estado termoviscoso de las partículas inorgánicas laminares elementales o plaquetas resultado de la exfoliación;
- finalmente, el requisito de que el método según la invención produzca materiales nanocompuestos con características físicas, mecánicas, y otras mejoradas, y que este método pueda reproducir, sin fallo dicho material nanocompuesto.

50 Para facilitar la comprensión de la descripción de la invención, se van a discutir a continuación algunos términos usados frecuentemente en el texto:

- las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar son aglomerados inorgánicos, de origen natural o sintético, que consisten en una pluralidad de láminas elementales, que están apiladas, adyacentes e interconectadas, cada una de ellas con un espesor inferior a 100 Å y preferiblemente de entre 2 Å y 20 Å,

mientras que las superficies de las láminas elementales pueden volverse organofílicas mediante un tratamiento adecuado. Las partículas inorgánicas monolaminares elementales resultado de la exfoliación de la arcilla se aglomeran y constituyen las nanocargas.

- 5 - Las nanocargas o partículas inorgánicas laminares elementales están constituidas principalmente por partículas inorgánicas monolaminares o de placa única, que son el resultado de la exfoliación de los aglomerados que son partículas inorgánicas laminares apiladas, teniendo estas partículas monolaminares un espesor de entre 2 Å y 20 Å y también pueden contener partículas multilaminares o partículas multiplaca, cuyas láminas o placas individuales están interconectadas, son un número muy limitado, y constituyen apilados que han sufrido la exfoliación y su espesor no supera 20 Å.
- 10 - La matriz polimérica consiste en compuestos poliméricos termoplásticos en los que las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar se exfolian en un medio de matriz termoviscoso.
- Los materiales termoplásticos nanocompuestos consisten en una matriz polimérica termoplástica en la que se han dispersado las nanocargas resultado de la exfoliación de las partículas inorgánicas laminares apiladas.

Sumario de la invención

- 15 La eliminación de muchos de los inconvenientes anteriormente mencionados al revisar el estado de la técnica, y los diferentes objetos de la invención se pueden conseguir mediante el método para obtener composiciones termoplásticas de materiales nanocompuestos según la invención, exfoliando partículas inorgánicas laminares en una matriz polimérica en estado termoviscoso, proporcionando también este método mejoras significativas a los medios anteriormente descritos y produciendo materiales nanocompuestos con una excelente capacidad de exfoliación, que se expresa por una falta de aglomerados, y una dispersión homogénea y notable de las nanocargas en el interior de la matriz polimérica.

20 Según la invención, el método para obtener materiales nanocompuestos compuestos por una matriz polimérica termoplástica y nanocargas inorgánicas dispersas en dicha matriz, estas nanocargas son el resultado de la exfoliación de aglomerados compuestos de partículas inorgánicas laminares apiladas en la matriz polimérica puesta en estado termoviscoso, el método consiste en:

- 25 (a) usar una composición a exfoliar, que comprende al menos un compuesto polimérico termoplástico para formar la matriz polimérica, partículas inorgánicas fabricadas a partir de apilados inorgánicos laminares a exfoliar, previamente tratados mediante un agente orgánico iónico para convertir estas partículas inorgánicas laminares en organofílicas, potencialmente al menos un compatibilizante para volver la matriz polimérica y las partículas inorgánicas laminares tratadas a exfoliar en compatibles entre sí;
- 30 (b) conformar una mezcla viscoelástica amasando y calentando la composición a exfoliar poniendo en estado viscoso los compuestos poliméricos presentes en dicha composición a una temperatura al menos igual a la temperatura de uso del compuesto polimérico más viscoso, y amasando simultáneamente los compuestos poliméricos con las partículas inorgánicas laminares tratadas a exfoliar;
- 35 (c) someter la mezcla viscoelástica que contiene las partículas inorgánicas laminares apiladas tratadas a exfoliar a un trabajo termomecánico en estado viscoso que comprende compresión y una cizalla significativa;
- (d) eliminar los compuestos volátiles generados por el trabajo termomecánico de la mezcla viscoelástica;
- (e) transformar la mezcla viscoelástica desgasificada en un material utilizable industrialmente;

40 caracterizado por que, para obtener una exfoliación completa de las partículas inorgánicas laminares tratadas y una dispersión controlada de las partículas inorgánicas laminares nanométricas elementales resultantes de la exfoliación de la mezcla viscoelástica, (d) dicha mezcla viscoelástica que procede del trabajo termomecánico de compresión y cizalla se somete a relajación con un amasado mecánico suave, con una velocidad de cizallamiento baja, antes de transformarse en un material utilizable industrialmente.

45 La invención también se refiere a los materiales nanocompuestos resultantes del método, constituidos por una matriz polimérica y las nanocargas resultantes de la exfoliación completa de las partículas inorgánicas laminares en la matriz polimérica en estado termoviscoso, que se caracteriza por:

- la ausencia virtual de aglomerados constituidos por partículas inorgánicas laminares no exfoliadas;
- la homogeneidad controlada de la dispersión de las nanocargas en la matriz polimérica con respecto a la morfología deseada de dichas nanocargas.

50 Descripción detallada de la invención

Para comprender mejor el problema técnico que surge y los resultados del estado de la técnica y la forma en la que el método según la invención proporciona una solución a este problema técnico, es necesario examinar las

diferentes acciones realizadas en el estado de la técnica para entender la solución propuesta, que es el objeto del método según la invención.

Aunque es bien conocido, como muestra el estado de la técnica, el motivo por el que existen los materiales nanocompuestos es mejorar las propiedades de los materiales compuestos, tales como unas propiedades mecánicas mejoradas, se desprende del estado de la técnica que los métodos para obtener materiales nanocompuestos son poco comprendidos y que los materiales nanocompuestos resultantes de estos métodos no son satisfactorios en aplicaciones como barreras para gases, disolventes, y otros. Es por tanto evidente que:

- los métodos propuestos para obtener materiales nanocompuestos no son totalmente reproducibles, lo que conduce a la producción de los denominados materiales “nanocompuestos” cuyas características obtenidas son las características inicialmente esperadas para tales compuestos, y que por tanto no constituyen métodos lo suficientemente fiables para la producción de materiales para aplicaciones industriales, que deben cumplir especificaciones claras y restrictivas.
- los denominados materiales “nanocompuestos” obtenidos con estos métodos muestran, en un examen al microscopio, la presencia de aglomerados sustancialmente no exfoliados, es decir, aglomerados constituidos por partículas inorgánicas laminares cuyas láminas siguen estando apiladas e interconectadas, y que no se han separado entre sí durante la exfoliación. Así, la presencia de estos agregados afecta a las características de los materiales nanocompuestos, que pueden volverse irregulares o disminuirse cuando se esperaría que quedarán reforzadas.

Sin embargo, según la invención y contrario a lo que se menciona en el estado de la técnica, parece ahora posible conseguir nanocompuestos con matrices poliméricas termoplásticas rellenas con partículas inorgánicas nanométricas que forman nanocargas exentas de aglomerado y que se dispersan de manera controlada en las matrices, resultando estas nanocargas de la exfoliación de los aglomerados que están constituidos por apilados de partículas inorgánicas laminares interconectadas, dentro de matrices poliméricas en estado termoviscoso, dando como resultado partículas inorgánicas virtualmente monolaminares de tamaño nanométrico, con la condición de que:

- los aglomerados a exfoliar han sido tratados, antes de su exfoliación en la matriz polimérica en estado termoviscoso, con un agente orgánico iónico para volverse organofílicos;
- la mezcla viscoelástica, constituida por compuestos poliméricos, los aglomerados convertidos en organofílicos, y potencialmente un compatibilizador, se somete a trabajo termomecánico en estado viscoso que implica compresión y cizalla, y después se somete a relajación controlada con amasado que está prácticamente exento de cizalla, teniendo la capacidad esta relajación controlada de la mezcla viscoelástica de eliminar, durante un periodo de tiempo controlado, todas las tensiones mecánicas impuestas a dicha mezcla viscoelástica durante la acción termomecánica que implica compresión y cizalla.

Es notable observar las diferencias claves en el material nanocompuesto termoplástico obtenido usando un método del estado de la técnica y un material nanocompuesto termoplástico de la misma composición pero obtenido con el método según la invención, en donde la diferencia principal es la creación, en el método según la invención, de una etapa de relajación de la mezcla viscoelástica, tras la etapa de trabajo termomecánico que implica la compresión y una cizalla significativa de esta mezcla.

En el caso del método del estado de la técnica, una vez se ha sometido al trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla, la mezcla viscoelástica extruida proporciona lo que se denomina un material nanocompuesto cuyo análisis al microscopio muestra la presencia de muchos aglomerados no exfoliados constituidos por apilados inorgánicos laminados, motivo por el que la mejora en las propiedades, como las características mecánicas o efectos de barrera, no se pueden confirmar realmente (Figuras 2, 4 y 6).

En contraste, en el caso del método según la invención, la mezcla viscoelástica obtenida tras someterse a la etapa de trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla, seguido por una etapa de relajación según la invención, proporciona un material nanocompuesto para el que el mismo análisis microscópico análogo proporciona la ausencia virtual de aglomerados, proporcionando de esta forma una calidad excelente de la exfoliación resultante del método según la invención, cuyas propiedades son superiores a las observadas para el material resultante del método del estado de la técnica (Figuras 1, 3 y 5).

El tiempo durante el que la mezcla viscoelástica que ha experimentado trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla se somete a una relajación controlada según la invención es al menos igual al tiempo durante el cual dicha mezcla viscoelástica está sometida a dicho trabajo termomecánico que implica la compresión y una cizalla significativa antes de la relajación. Este tiempo es de forma deseable entre 3 y 10 veces el tiempo durante el que la mezcla viscoelástica estuvo sometida a trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla.

La temperatura de la mezcla viscoelástica cuando dicha mezcla viscoelástica está sometida a relajación controlada según la invención es al menos igual a la temperatura de la mezcla viscoelástica al final del trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla, pero puede ser mayor permaneciendo entre el punto de fusión T_f , en el caso de de

un polímero cristalino, o el punto de transición vítrea T_g , en el caso de un polímero amorfo, y el punto de degradación T_d de los compuestos poliméricos que constituyen la matriz.

Para que la mezcla viscoelástica obtenida en el trabajo termomecánico que implica la compresión y una cizalla se someta a relajación mediante amasado sin una cizalla significativa, esta relajación se realiza:

- 5 - en el caso de un mezclador-amasador discontinuo como un mezclador Banbury, en dicho mezclador al final de la operación de trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla, reduciendo significativamente el trabajo termomecánico hasta que la acción de cizalla se elimina de forma que solo se conserva la acción de mezclado, y la mezcla viscoelástica se mantiene con agitación suave durante el periodo de relajación;
- 10 - en el caso de un mezclador de tipo extrusor continuo, creando al menos una zona de relajación controlada de la mezcla viscoelástica que se localiza después de la zona de trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla, pero antes de la zona de compresión-extrusión.

En el segundo caso relativo a un mezclador continuo de tipo extrusor, la zona de relajación creada está:

- 15 - equipada con medios mecánicos que garantizan una acción mecánica de agitado amasado suave y la transferencia física de la mezcla sin crear un fenómeno significativo de cizalla, cuya existencia pudiera romper el estado de relajación de la mezcla viscoelástica necesario para obtener un material nanocompuesto, mezcla viscoelástica cuya exfoliación de las cargas inorgánicas laminares es completa;
- 20 - también equipada con medios de calentamiento y control de la temperatura de forma que la mezcla viscoelástica sometida a relajación controlada alcance y se mantenga al nivel de temperatura necesario para esta etapa de tratamiento, es decir la temperatura de dicha mezcla viscoelástica está en el intervalo definido por el punto de fusión T_f y/o punto de transición vítrea T_g y el punto de degradación T_d de los compuestos poliméricos que constituyen la matriz.

Como resultado y según la invención, la etapa de relajación controlada de la mezcla viscoelástica:

- 25 - en los casos en los que dicha relajación se realiza en un mezclador-amasador discontinuo, se debe garantizar que la mezcla viscoelástica tiene un tiempo de residencia suficiente con el amasado mecánico que está prácticamente exento de cizalla significativa y a temperatura controlada según el intervalo de temperatura anteriormente mencionado;
- 30 - en los casos en los que dicha relajación se realiza en un amasador de tipo extrusor continuo, esta relajación controlada se realiza en al menos una zona específica de dicho mezclador, en que dicha zona tiene una longitud predeterminada para proporcionar a la mezcla viscoelástica suficiente tiempo de residencia para permitir esta mezcla, que se ha estresado fuertemente durante la cizalla y compresión mecánica anteriores, para relajarse ocasionando la desintegración de los aglomerados constituidos por los apilados inorgánicos laminados exfoliables pero aún no exfoliados y la liberación de las partículas o plaquetas inorgánicas monolaminares de tamaño nanométrico dentro de la matriz polimérica en la que se han dispersado posteriormente estas partículas de una forma controlada.
- 35 Esta acción de relajación de la mezcla viscoelástica según la invención se lleva a cabo a temperatura controlada y ajustada y con amasado usando una velocidad de cizallamiento preferiblemente baja, siendo esta velocidad como máximo igual a 10^4 segundo⁻¹ y entre 10 segundo⁻¹ a 10^4 segundo⁻¹.

40 Si la relajación de la mezcla viscoelástica se realiza en un amasador de tipo extrusor continuo, la al menos una zona de relajación puede tener una longitud de entre 8% y 40%, y preferiblemente entre 8% y 25% de la longitud total del husillo del extrusor, especificándose que la longitud total del husillo del extrusor viene dada solamente por su parte activa, esto es, que excluye la parte total del husillo que permite el acoplamiento y accionamiento mecánico de dicho husillo.

45 Así, y según la invención, la relajación se puede producir en una o más zonas de relajación, con o sin la presencia de varias zonas de trabajo termomecánico que comprende compresión y cizalla significativas. En el caso de varias zonas de relajación, la longitud combinada de las diferentes zonas puede estar también entre 8% y 40%, y preferiblemente entre 8% y 25%, de la longitud total del husillo del extrusor.

Según la invención, y en el caso de amasador de tipo extrusor continuo, el inicio de la al menos una zona de relajación de la mezcla viscoelástica se ubica a una distancia expresada como porcentaje relativo a la longitud total del husillo preferiblemente de entre 40% y 65% del extremo corriente arriba de dicho husillo del amasador.

50 Etapa a) del método

A partir de ahora, y según la invención, los componentes implicados en la composición que experimenta exfoliación, según la etapa a) del método, que son:

- al menos un compuesto polimérico termoplástico para formar la matriz polimérica;

- partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar en la matriz polimérica en estado termoviscoso, estando estas partículas en forma de aglomerados laminares que se tratan antes de la exfoliación mediante un agente orgánico iónico para volverse organofílicas;

5 - potencialmente al menos un compatibilizante para volver las partículas inorgánicas laminares a exfoliar compatibles con el al menos un polímero constituyente de la matriz;

se puede introducir:

10 - en el mezclador amasador de tipo discontinuo de forma simultánea, esto es, como parte de una mezcla pulverulenta previamente preparada a partir de los diferentes componentes, o preferiblemente de forma separada empezando con los materiales poliméricos termoplásticos llevados mediante el amasado hasta un nivel de temperatura que los vuelva termoviscosos y permita la introducción de las partículas inorgánicas laminares a exfoliar;

15 - en el amasador de tipo extrusor continuo, simultáneamente mediante la tolva de alimentación una vez que los diferentes componentes se han mezclado en seco antes de su introducción según cantidades especificadas para cada componente para formar la composición a exfoliar, o preferiblemente por introducción mediante zonas específicas tal como primero los materiales poliméricos termoplásticos mediante la tolva de alimentación, las partículas inorgánicas laminares a exfoliar, una vez se han vuelto organofílicas mediante un tratamiento adecuado, a una distancia desde el extremo corriente arriba del husillo de entre 0% y 45%, y preferiblemente entre 0% y 33%, de la longitud total del husillo.

20 Los compuestos poliméricos termoplásticos que constituyen la matriz polimérica usada en el método según la invención se han seleccionado del grupo constituido por polímeros y/o copolímeros termoplásticos con un punto de fusión T_f o una temperatura de transición vítrea T_g tal que estos polímeros y/o copolímeros termoplásticos, o sus mezclas:

- puedan formar mediante trabajo termomecánico un medio termoviscoso que sea suficiente para acoger las partículas inorgánicas laminares a exfoliar;

25 - sean capaces de soportar, sin una degradación significativa, la acción de trabajo termomecánico a la que se someten por la generación de choques térmicos dirigidos que pueden ser significativos durante las operaciones de compresión, cizalla, y compresión y extrusión.

30 Los compuestos poliméricos que constituyen la matriz polimérica usada según la invención son polímeros termoplásticos del tipo homopolímero y/o copolímero, usados solo o en mezclas de los mismos. Estos polímeros pueden seleccionarse del grupo constituido por poliolefinas, poliestireno, poliamidas, poliésteres, poli(alcohol vinílico), poliuretanos termoplásticos, polímeros de tipo silicona tales como polisiloxanos, y elastómeros termoplásticos, todos los cuales pueden también estar injertados. Sin embargo, estos polímeros preferiblemente se han obtenido del grupo constituido por homopolímeros o copolímeros de poliolefinas, injertados o no injertados, y por elastómeros injertados o no injertados.

35 Entre las poliolefinas, no injertadas o injertadas mediante un monómero funcionalizado polar o un oligómero funcionalizado, que se pueden usar según la invención, se deben mencionar, a modo de ejemplo, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de ultra baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de alta densidad y alto peso molecular, polietileno de alta densidad y peso molecular ultra alto, polietileno de media densidad, polietileno metaloceno, poliisobuteno, polibuteno, polimetilpenteno, poliisopreno, polibutadieno, 40 cicloolefinas tales como, por ejemplo ciclopenteno o norborneno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno y α -olefina C_4 a C_{10} , copolímeros de propileno y α -olefina C_4 a C_{10} , copolímeros de olefina funcionalizados y/o injertados mediante al menos un monómero funcional polimerizable tal como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, ácidos acrílico y metacrílico, ésteres de dichos ácidos u otros monómeros.

45 Entre los elastómeros, no injertados o injertados mediante un monómero polar o un oligómero, que se usan según la invención, se pueden mencionar, a modo de ejemplo, elastómeros de olefina, elastómeros de estireno, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliuretano, elastómeros de polisiloxano (elastómeros de silicona) tales como copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno-propileno (EPR), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), mezclas de copolímeros con un polímero tal como polipropileno/copolímero de etileno-propileno, polietileno de baja densidad/copolímero de acetato de vinilo, copolímeros de etileno y ésteres acrílicos y metacrílicos, en particular acrilato de metil o etil, metacrilatos de metilo o etilo (EMA, EEA), de estireno-butadieno-estireno (SBS), de estireno-etileno-butadieno estireno (SEBS), de estireno-propileno-estireno (SPS), de estireno-isopreno-estireno (SIS), elastómeros de silicona vulcanizables en frío (EVF, RTV) o elastómeros de silicona vulcanizables en caliente (EVC).

55 Los polímeros y/o copolímeros y/o elastómeros implementados como parte de la invención se pueden usar solos o en mezclas.

5 Las partículas inorgánicas laminares a exfoliar, compuestas de apilados laminares que, una vez exfoliados, se introducen en la composición de materiales nanocompuestos según la invención, son de origen natural o sintético. Pueden ser arcillas de tipo silicato de magnesio y aluminio, pueden contener otros cationes tales como sodio, que está en forma de una estructura colamar con un elevado factor de forma, con láminas flexibles interconectadas mediante una fuerza cohesiva que se debe romper mediante exfoliación para obtener partículas inorgánicas monolaminares con un espesor preferiblemente entre 2 Å y 20 Å.

Estos materiales, constituidos por partículas inorgánicas laminares a exfoliar se seleccionan, en la práctica, a partir de materiales naturales en los grupos constituidos por:

- 10 - preferiblemente arcillas cuyas superficies laminares constitutivas tienen la capacidad de intercambiar iones con un compuesto orgánico iónico al que están expuestas, tal como el grupo de la esmectita compuesto por montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoita, hectorita, saponita, sanconita, magadiita, y kenyaite, el grupo de la vermiculita, el grupo de la illita tal como ledikita;
- potencialmente, arcillas cuyas superficies laminares consecutivas están poco o nada llenas y, por tanto, no tienen la capacidad de intercambiar iones, tales como las arcillas cloradas, calcogénidos y otras;
- 15 - arcillas cuyas láminas o placas tienen preferiblemente una superficie específica elevada, esto es, de al menos 200 m²/g y preferiblemente entre 300 m²/g y 800 m²/g;
- arcillas con un factor de forma definido por el cociente entre la dimensión más grande y la dimensión más pequeña de los aglomerados de partículas laminares a exfoliar de entre 1 y 1000.

20 Estas arcillas constituidas por partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar se han sometido a tratamiento antes de su uso según la invención mediante un agente adecuado tal como un compuesto orgánico iónico, estando descrito dicho tratamiento en el estado de la técnica y que es bien conocido por el experto en la técnica.

Este tratamiento anterior a la exfoliación de las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar está destinado a:

- volver organófilas dichas partículas inorgánicas a exfoliar para conseguir una exfoliación sencilla en la matriz polimérica termoviscosa;
- 25 - controlar la dispersión de las partículas inorgánicas laminares, para que se dispersen más fácilmente en la matriz polimérica en estado termoviscoso;
- crear las condiciones para aceptación por dicha matriz polimérica de las partículas inorgánicas a exfoliar y a continuación dispersarlas en dicha matriz, volviendo las partículas inorgánicas laminares a exfoliar y dispersar en compatibles con la matriz polimérica hospedadora.

30 Uno de los potenciales agentes para tratar las partículas inorgánicas laminares a exfoliar puede ser un compuesto orgánico iónico con la capacidad de intercambiar los cationes presentes en las láminas de la arcilla en los intersticios interlaminares, tal como, a modo de ejemplo, iones sodio, iones aportados mediante un compuesto orgánico iónico o un compuesto orgánico de tipo 'onio' tal como un compuesto de organoamonio o de organofosfonio, este compuesto orgánico de tipo 'onio' puede ser, a modo de ejemplo, uno de los tipos NH₃⁺R₁, NH₂⁺R₂R₃ y P⁺R₄R₅R₆R₇, en donde los radicales R₁ a R₇ son cadenas de hidrocarburo que tienen al menos cuatro átomos de carbono.

35 Estos diferentes compuestos orgánicos de tipo 'onio' que se adhieren durante el intercambio iónico, a modo de ejemplo, sodio sustituido por amonio, a las superficies de las láminas apiladas de la arcilla convierten las láminas en organofílicas, esto es, que estos diferentes compuestos pueden actuar como compatibilizantes de las partículas inorgánicas laminares a exfoliar o ya exfoliadas, con respecto a la matriz polimérica en estado termoviscoso que las alberga, mediante la creación de una atracción mutua.

Otro posible agente tratante de las partículas inorgánicas laminares a exfoliar se puede formar mezclando al menos un compuesto orgánico iónico y al menos un compuesto de organosilano, según se describe en US-5.747.560.

40 Estos diferentes compuestos orgánicos de tipo 'onio' proporcionan otras propiedades específicas a las partículas inorgánicas apiladas laminares a exfoliar, además de la primera propiedad anteriormente mencionada, que es volver organofílicas a dichas partículas.

45 Una de estas otras propiedades puede consistir en facilitar la exfoliación de los aglomerados de partículas laminares apiladas mediante un efecto de impedimento estérico de sus moléculas; como estos compuestos, en particular los compuestos orgánicos de tipo 'onio', tienen la capacidad de adherirse a dichas láminas mediante intercambio iónico, dichos compuestos actúan en el espacio intersticial como un agente de hinchamiento que expande el espacio intersticial aumentando la diferencia entre dos partículas laminares contiguas y debilita las fuerzas de cohesión interlaminar. Gracias a la presencia de este agente, el espacio intersticial se puede ampliar de 20 Å a 35 Å, después a más de 60 Å combinando la acción del agente con el trabajo termomecánico. La exfoliación de las partículas inorgánicas laminares apiladas se facilita de este modo, y se considera conseguido si la distancia entre las partículas

inorgánicas laminares obtenidas utilizando el método según la invención es al menos igual a, y preferiblemente mayor que 60 Å.

5 Otra de estas propiedades específicas puede ser evitar la reaglomeración de las partículas laminares individuales resultantes de la exfoliación, y estimulando la dispersión controlada, en el interior de la matriz polimérica termoviscosa, de las partículas inorgánicas elementales resultantes de la exfoliación según el método de la invención, ya que las fuerzas de cohesión interlaminares han disminuido de manera importante debido al tratamiento de las partículas inorgánicas laminares apiladas.

Dichos tratamientos se han descrito en el estado de la técnica, a modo de ejemplo en las patentes US-4.739.007, US-5.747.560 y EP-0846723, en la solicitud internacional WO09304117, pero también en otros muchos documentos.

10 La cantidad de compuestos orgánicos iónicos empleados según la invención (US-5.747.560) puede variar sustancialmente entre 10 mmoles y 1000 mmoles, preferiblemente entre 20 mmoles y 200 mmoles, y muy preferiblemente entre 80 mmoles y 120 mmoles, para 100 g de partículas inorgánicas laminares apiladas a tratar.

15 Además del agente orgánico de tipo 'onio' anteriormente mencionado según la invención, se puede introducir al menos un compatibilizador en la composición que se debe someter a la acción exfoliante, teniendo este compatibilizador la capacidad de convertir en compatibles entre sí la matriz polimérica y las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar en la matriz polimérica en estado termoviscoso, y a continuación dispersar las partículas inorgánicas laminares exfoliadas de forma controlada dentro de esta matriz.

Dichos compatibilizadores pueden seleccionarse de oligómeros y/o telómeros funcionalizados, o de polímeros y/o copolímeros y/o elastómeros termoplásticos, que pueden estar potencialmente funcionalizados y/o injertados.

20 En los casos en los que los compatibilizadores se seleccionan entre oligómeros y/o telómeros funcionalizados, los grupos funcionales presentes son grupos polares, tales como hidróxidos (mono-, di- o trihidróxidos), ácidos (mono-, di- o triácidos), anhídridos, aminas (mono- o diaminas), isocianatos u otros.

Estos oligómeros y/o telómeros tienen preferiblemente una estructura química de tipo acrílico, metacrílico, vinílico, estirénico o de dieno.

25 Cada estructura comprende al menos uno de los grupos funcionales anteriormente mencionados y se obtiene a partir de monómeros polimerizables derivados a partir de estas diferentes estructuras.

En los casos en los que los compatibilizadores se seleccionan entre polímeros y/o copolímeros y/o elastómeros termoplásticos funcionalizados e injertados, dichos polímeros, copolímeros o elastómeros termoplásticos están funcionalizados mediante cualquier método conocido que consiste en:

30 - injerto directo mediante un monómero adecuado que tiene un doble enlace =C=C=, proporcionando también este monómero al menos una de las funciones reactivas citadas en el párrafo relativo a los oligómeros y telómeros funcionalizados, teniendo lugar el injerto en un polímero que está activado, tal como mediante ozonización, radiación ultravioleta, plasma, irradiación, radiación de electrones o radiación gamma, que son bien conocidos, o en presencia de un iniciador radicalario, tal como peróxidos e hidroperóxidos, que también son bien conocidos;

35 - funcionalización mediante copolimerización que, a modo de ejemplo, en el caso de las poliolefinas, comprende la copolimerización de un monómero de olefina con al menos un monómero que tiene un doble enlace =C=C= y una función reactiva. A modo de ejemplo, dicho monómero puede ser ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, anhídrido maleico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, que está copolimerizado con etileno.

40 Gracias a sus grupos polares, estos compatibilizadores pueden crear interacciones fisicoquímicas con los compuestos organofílicos tales como, en particular, los compuestos orgánicos iónicos adheridos a las superficies de las láminas de los aglomerados de la arcilla tratada a exfoliar. En consecuencia, estos compatibilizadores, que son oligómeros, polímeros y/o copolímeros injertados, polímeros y/o copolímeros y/o elastómeros funcionalizados usados según la invención, pueden seleccionarse de aquellos que se pueden incluir en la composición de la matriz polimérica.

45 Según la invención, la cantidad de partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar pretratadas que se han incluido en la composición polimérica, es como máximo de 60% en peso y preferiblemente entre 0,2% en peso y 40% en peso del peso total de dicha composición.

50 Sin embargo, esta cantidad de partículas inorgánicas laminares a exfoliar, que se han incluido en la composición polimérica, depende del uso que se vaya a hacer de los materiales nanocompuestos, en particular, las características deseadas para este uso.

Según la invención, la cantidad de compatibilizador que probablemente se introduzca en la composición polimérica a exfoliar está entre 0% en peso y 40% en peso y preferiblemente entre 2% en peso y 20% en peso de la masa de las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar en la matriz polimérica en estado termoviscoso.

Según la invención, es también posible introducir en la composición a exfoliar un agente dispersante de las partículas inorgánicas laminares resultantes de la exfoliación, que es compatible con el compuesto polimérico termoplástico de la matriz, para estimular la dispersión dentro de dicha matriz, y reducir de esta forma el tiempo requerido para la dispersión homogénea de dichas partículas exfoliadas en la mezcla de compuestos poliméricos en estado termoviscoso. Dicho agente dispersante se debe seleccionar entre los compatibles con los compuestos poliméricos que conforman la matriz.

A modo de ilustración, si el compuesto polimérico termoplástico de la matriz es de origen poliolefínico, el agente dispersante de las partículas inorgánicas laminares resultantes de la exfoliación puede seleccionarse de los compuestos cuya estructura química incluye al menos una función ácida neutralizada o no neutralizada suministrada mediante un grupo del tipo carboxílico, fosfórico, fosfónico, sulfúrico y sulfónico, incluyendo esta estructura también:

- óxido de etileno y/u óxido de propileno cuyo número acumulado de estructuras del uno y/o del otro se ha seleccionado del intervalo de 1 a 300,
- un grupo R que puede ser un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o no lineal, un grupo arilo, un heterociclo saturado o insaturado, teniendo cada grupo un número de átomos de carbono como máximo igual a 28C y de forma deseable seleccionado en el intervalo de 8 a 24C, un grupo esteroide, siendo el grupo R capaz de tener al menos una función del tipo -OH, -COOH, -COOR, -NH₂, -CO-NH₂ y -CN,
- un grupo R' que puede ser hidrógeno o una cadena de carbono que tiene un número de carbonos como máximo igual a 28C y preferiblemente entre 1 y 4C.

La concentración de este agente dispersante es por lo general entre 0,01% en peso y 1% en peso, y preferiblemente de 0,1% en peso a 0,6% en peso, de la masa de las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar introducidas en la composición.

Según la invención, es también posible introducir en la composición a exfoliar otros agentes bien conocidos en el estado de la técnica. Estos diferentes agentes pueden ser estabilizantes térmicos, estabilizantes fotoquímicos, antioxidantes, lubricantes, retardantes de las llamas, tintes, sabores, aromas u otros agentes conocidos introducidos en cantidades bien conocidas en el estado de la técnica.

Es también posible introducir en la composición exfoliada según la invención cargas pulverulentas naturales y/o sintéticas de origen orgánico o inorgánico.

En los casos en que estas cargas son materiales inorgánicos pulverulentos, puede seleccionarse de sales y/u óxidos inorgánicos que se han sometido o no a un tratamiento superficial, tales como carbonatos de calcio, carbonatos de magnesio, carbonatos de cinc, dolomita, cal, magnesio, trihidróxido de aluminio, alúmina, arcillas y otras sílice-alúminas, preferiblemente talco, caolín, mica, o materiales sintéticos pulverulentos inorgánicos tales como cuentas de vidrio, por ejemplo.

En los casos en que estas cargas sean materiales orgánicos pulverulentos de origen natural o sintético, pueden seleccionarse del grupo constituido por polímeros naturales biodegradables, en particular carbohidratos tales como polisacáridos y, entre ellos, almidón, celulosa en forma de grano molido grueso y/o fibras de celulosa de la madera, tintes, pigmentos, negro de humo, polvos de polímeros sintéticos, en particular polvos de polímeros sintéticos termoendurecibles y/o termoplásticos.

Todos estos materiales pulverulentos de origen orgánico o inorgánico se pueden usar solos o en mezclas.

Las dimensiones de estos materiales inorgánicos u orgánicos varían en general de 0,01 µm a 300 µm y preferiblemente de 0,1 µm a 100 µm.

Estas cargas inorgánicas y/u orgánicas se pueden introducir en la composición según la invención a una tasa máxima de 70% en peso, y preferiblemente 0,1% en peso a 50% en peso, de la composición a exfoliar.

Etapa b) del método

Según la invención y según esta etapa del método, la formación de la mezcla viscoelástica mediante el trabajo termomecánico de la composición a exfoliar se garantiza introduciendo en una zona adecuada varios componentes de la composición, en forma de una mezcla pulverulenta seca previamente preparada de estos diferentes componentes o en forma de una introducción independiente de estos diferentes componentes en orden adecuado, introduciendo en primer lugar el compuesto o compuestos poliméricos que conforman la matriz, introduciendo a continuación el resto de componentes, tan pronto como la matriz polimérica se ha calentado y pueda haber alcanzado al menos un estado fluido lo suficientemente termoviscoso para recibir las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar.

En esta zona adecuada, la velocidad de aumento de la temperatura en la composición a exfoliar se selecciona de manera que la matriz compuesta de compuestos poliméricos se convierte rápidamente en termoviscosa debido al calentamiento hasta la temperatura de uso del polímero más viscoso incluido en la composición de la matriz,

estando esta temperatura en el intervalo definido por el punto de fusión T_f del compuesto polimérico menos fusible y/o la temperatura de transición vítrea T_g del compuesto polimérico más amorfo, y la temperatura de degradación T_d de los compuestos poliméricos que conforman la matriz.

- 5 La energía térmica suministrada a la matriz polimérica para alcanzar la temperatura de uso se proporciona parcialmente por el efecto de cizalla mecánica que se produce al amasar la composición a exfoliar y la otra parte se proporciona mediante el calentamiento y el control de dicha zona, de manera que la formación de la mezcla viscoelástica se produce sin un choque térmico significativo y, por tanto, sin degradar los compuestos poliméricos.

Etapa c) del método

- 10 Según la invención y según la etapa c) del método, la mezcla viscoelástica de la etapa b) se somete, en otra zona adecuada, a trabajo termomecánico que implica compresión y una cizalla significativa, comprendiendo esta mezcla viscoelástica la matriz polimérica en estado termoviscoso y las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar pretratadas.

Esta mezcla viscoelástica se mantiene de manera deseable a un nivel de temperatura cercano al utilizado en la etapa anterior, mientras se somete al trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla.

- 15 Este trabajo termomecánico induce una exfoliación incompleta de las partículas inorgánicas laminares apiladas en la matriz termoviscosa.

La velocidad de cizallamiento aplicada a la mezcla viscoelástica en la zona de trabajo termomecánico es al menos igual a 10^4 segundo⁻¹ y preferiblemente entre 10^4 segundo⁻¹ y 10^7 segundo⁻¹.

- 20 En consecuencia, la relación de velocidad de cizallamiento aplicada a la mezcla viscoelástica en la etapa c) del método durante el trabajo termomecánico de dicha mezcla que implica compresión y una cizalla significativa sobre la velocidad de cizallamiento aplicada a la mezcla viscoelástica en la etapa d) de relajación se encuentra entre 1 y 10^6 .

- 25 El valor de la velocidad de cizallamiento aplicada a la mezcla viscoelástica durante la etapa c) del método se selecciona de manera que los compuestos poliméricos que constituyen la matriz y que se han vuelto termoviscosos no experimentan choques térmicos producidos por una excesiva velocidad de cizallamiento lo que daría como resultado una degradación significativa de dichos compuestos poliméricos.

- 30 El tiempo durante el cual la mezcla viscoelástica está sometida al trabajo termomecánico que implica compresión y una cizalla significativa depende simultáneamente de los compuestos poliméricos que constituyen la matriz, la velocidad de cizallamiento y la temperatura aplicada a la mezcla viscoelástica durante dicha etapa: este tiempo puede ser entre 5% y 30% del tiempo de ejecución total, es decir, el tiempo total necesario para llevar a cabo las etapas (b) a la (f) del método según la invención.

Etapa d) del método

Según la invención y según la etapa d) del método, la mezcla viscoelástica resultante del trabajo termomecánico que implica compresión y una cizalla significativa de la etapa c) se somete a relajación mediante un suave amasado mecánico a una velocidad de cizallamiento baja.

- 35 Como se ha indicado anteriormente, esta relajación, que es un rasgo importante de la invención, se caracteriza por el hecho de que causa la exfoliación prácticamente completa de las partículas inorgánicas laminares apiladas, donde la tasa de exfoliación alcanza, al final de la etapa de relajación, un valor de al menos 0,96.

Las condiciones de relajación esenciales impuestas simultáneamente a la mezcla viscoelástica de la etapa c) del método incluyen:

- 40 - la temperatura de la mezcla viscoelástica durante la relajación, que es al menos igual pero puede ser 3 °C mayor, y preferiblemente 6 °C mayor, que la temperatura usada en el trabajo termomecánico de la etapa c) que implica la compresión y cizalla de dicha mezcla viscoelástica;
- 45 - la velocidad de cizallamiento a la que se somete la mezcla viscoelástica, que es como máximo igual a la menor velocidad de cizallamiento experimentada durante la etapa c) y preferiblemente entre 10 segundo⁻¹ y 10^4 segundo⁻¹;
- el tiempo de relajación necesario para obtener una exfoliación prácticamente completa de las partículas inorgánicas laminares apiladas, que es preferiblemente entre 3 y 10 veces el tiempo durante el que la mezcla viscoelástica se ha sometido a trabajo termomecánico de la etapa c) que implica compresión y cizalla.

Etapa e) del método

Antes de transformarse mediante extrusión en un material de utilidad industrial, la mezcla viscoelástica debe eliminar todos los compuestos que se han convertido en volátiles durante el calentamiento de la composición a exfoliar, y su transformación en la mezcla termoviscosa.

La eliminación de los compuestos que se han convertido en volátiles durante el calentamiento se puede conseguir:

- 5 - naturalmente, cuando la relajación se lleva a cabo en un amasador-mezclador discontinuo de las etapas c) y d) del método según la invención,
- en una zona específica, cuando la relajación se lleva a cabo en un amasador de tipo extrusor, en cuya zona tiene lugar tanto una desgasificación a vacío como el enfriamiento de la mezcla viscoelástica para llevar dicha mezcla a un nivel de viscosidad adecuado para su transformación en un material de utilidad industrial.

10 Etapa f) del método

Finalmente, la mezcla viscoelástica exenta de compuestos volátiles se somete simultáneamente a compresión y ajuste de su temperatura tal que esta mezcla viscoelástica se pone en condiciones térmicas que posibilitan su extrusión y la obtención de un extruido a utilizar en la producción de artículos mediante métodos de procesamiento de plásticos conocidos.

- 15 El método según la invención para obtener materiales nanocompuestos compuestos por una matriz polimérica termoplástica y nanocargas dispersas en dicha matriz por exfoliación en dicha matriz de aglomerados de partículas inorgánicas laminares apiladas se puede llevar a cabo tanto en un amasador continuo como en un amasador discontinuo.

- 20 En los casos en los que el método según la invención se realiza en un amasador discontinuo, las etapas b) a e) del método pueden tener lugar en un dispositivo tal como un mezclador Banbury o un mezclador Brabender, realizándose la última etapa b) de la transformación de la mezcla viscoelástica desgasificada en materiales de utilidad industrial en un dispositivo conformador de microgránulos, tal como un extrusor, por ejemplo.

En los casos en los que el método según la invención se realiza en un amasador continuo, las etapas b) a f) de dicho método pueden tener lugar en un dispositivo tal como un extrusor, por ejemplo.

- 25 El amasador de tipo extrusor utilizado para producir los materiales termoplásticos nanocompuestos según la invención en forma de productos de extrusión puede ser, a modo de ejemplo, un equipo MARIS, CLEXTRAL o WERNERPFLEIDERER de husillo doble, de rotación paralela o de rotación inversa, cuyo cilindro está dividido en zonas, teniendo cada una un sistema de calentamiento y un sistema de refrigeración para controlar correctamente la temperatura de la mezcla en cada zona.

- 30 La velocidad de rotación de los husillos del amasador se encuentra preferiblemente entre 50 y 1200 revoluciones por minuto.

La composición termoplástica exfoliada de material nanocompuesto según el método de la invención se puede extruir en forma de productos de extrusión enfriados, llevándose a cabo el enfriamiento:

- mediante un fluido gaseoso que puede ser aire,
- 35 - o mediante un líquido refrigerante que puede ser agua.

- 40 El método según la invención posibilita producir, de manera reproducible, composiciones termoplásticas exfoliadas de material nanocompuesto previstas para su uso según técnicas de procesamiento de plásticos en la producción de artículos, especialmente en aplicaciones estructurales y de envasado con una permeabilidad especialmente baja, resistencia al impacto, desgarrar, estallido, retardo de llamas y barreras a gases en campos tan diversos como el envasado, especialmente de alimentos, almacenamiento de gas, en industria médica, quirúrgica, farmacéutica y parafarmacéutica, campo de la higiene, campo de la cosmética, y en todas las industrias que utilizan materiales poliméricos, tal como en los campos de la química, aviación, automoción, naval, ferrocarril, construcción, campos relacionados con el espacio, campos relacionados con el petróleo, el campo deportivo, las infraestructuras eléctricas,
- 45 aplicaciones domésticas, en el campo de los juguetes, y en otros campos sin limitación.

Ejemplo

Los inventores prepararon en forma de gránulos y según el proceso de la invención, un material termoplástico nanocompuesto por exfoliación de partículas inorgánicas laminares apiladas en una matriz polimérica de poliolefina llevada a un estado físico termoviscoso.

- 50 La fórmula de la composición a exfoliar es la siguiente, en % en peso:

- homopolímero de polipropileno que constituye la matriz con una calidad de 10 cuyo punto de transición Tg (o punto de fusión Tf) es 168 °C: 75%
 - Montmorilonita a exfoliar, modificada por iones de disabio dimetil amonio: 5% para volverla organofílica, comercializada por la empresa Sud Chimie
- 5 - Homopolímero de polipropileno: 20% con una calidad (calidad imposible de medir por ser demasiado fluido) injertado con anhídrido maleico al 1,5% en peso, que constituye el compatibilizador

El extrusor usado es un extrusor de tipo MARIS de doble husillo con giro paralelo con un diámetro D = 40 mm y longitud de 48D, cuya velocidad de rotación es de 200 rpm.

10 El cilindro de dicho extrusor está dividido en 12 zonas, cinco de las cuales son las zonas de acción principales con respecto a las etapas b) a f) del método según la invención.

Cada una de las 12 zonas tiene un sistema de calentamiento, un sistema de refrigeración basado en agua, y un sistema de control de la temperatura.

Este extrusor incluye:

- 15 - en la primera zona, una entrada para los compuestos poliméricos termoplásticos pretratados y la montmorilonita a exfoliar:
- en las zonas 2, 5 y 7, tres posibles entradas laterales para agentes líquidos,
- en las zonas 4 y 6, posibles entradas laterales para introducir cargas inorgánicas distintas a la montmorilonita a exfoliar,
- en la zona 10, una salida para desgasificación a vacío,
- 20 - una boquilla montada en el extremo del husillo, que permite una extrusión en forma de varillas que se enfrían y se granulan.

Las cinco zonas de acción principales correspondientes a las etapas b) a f) especificadas en la invención, donde la temperatura indicada es la temperatura controlada en el cilindro del extrusor, son las siguientes:

25 La zona de suministro principal correspondiente a la etapa b) del método según la invención prácticamente cubre las dos primeras zonas del cilindro.

30 La composición a exfoliar comprende, en forma de una mezcla el homopolímero de polipropileno que forma la matriz, la arcilla de tipo montmorilonita tratada a exfoliar y el compatibilizador, que es el homopolímero de polipropileno injertado con anhídrido maleico, se introduce en la parte superior del extrusor, se comprime, amasa y calienta desde 80 °C hasta 210 °C, es decir, la temperatura necesaria para transformar los compuestos poliméricos en una mezcla termoviscosa con la capacidad de recibir los aglomerados de montmorilonita a exfoliar.

La zona principal de compresión y cizalla correspondiente a la etapa b) del método según la invención cubre todo o parte de las zonas 3, 4 y 5 del cilindro. Representa la zona en la que la composición a exfoliar, que está en estado termoviscoso, se somete a trabajo termomecánico que comprende compresión y cizalla significativa de la mezcla viscoelástica que contiene las partículas inorgánicas laminares apiladas en proceso de exfoliación.

35 Esta zona de compresión y cizalla significativa está equipada con elementos mecánicos para amasar, comprimir y someter a una intensa cizalla que facilita el mezclado completo de los diferentes componentes y para someter la mezcla viscoelástica a una fuerte acción de cizalla térmica que origina parcialmente la exfoliación de los aglomerados de las partículas inorgánicas laminares apiladas.

La velocidad de cizallamiento aplicada a la mezcla viscoelástica es 10^7 segundo⁻¹.

40 La temperatura es aproximadamente 210 °C en el extremo corriente arriba y de 200 °C en el extremo corriente abajo de la zona de compresión y cizalla.

El tiempo de residencia de la mezcla viscoelástica en dicha zona es aproximadamente 10 segundos.

45 - La zona principal de relajación correspondiente a la etapa d) del método según la invención cubre todo o parte de las zonas 6, 7 y 8 del cilindro. Esta zona de relajación principal, que recibe la mezcla viscoelástica sometida a compresión y cizalla significativa en la zona anterior, permite que esta mezcla, que se ha tensionado fuertemente durante la cizalla y compresión mecánica anteriores, se relaje ocasionando la desintegración de los aglomerados constituidos por los apilados inorgánicos laminares exfoliables pero aún no exfoliados y liberar las partículas inorgánicas monolaminares, o plaquetas, de tamaño nanométrico dentro de la matriz polimérica en la que se han dispersado estas partículas de una forma controlada.

Esta acción de relajación de la mezcla viscoelástica según la invención se lleva a cabo bajo temperatura ajustada y controlada, que oscila de 200 °C en la zona corriente arriba hasta 210 °C en la zona corriente abajo, y con amasado usando una baja velocidad de cizallamiento, siendo esta velocidad de 10³ segundo⁻¹.

A este fin, la zona principal de relajación está:

- 5 - equipada con medios mecánicos que proporcionan una acción mecánica de agitado amasado suave y la transferencia física de la mezcla sin crear un fenómeno significativo de cizalla, cuya existencia pudiera romper el estado de relajación de la mezcla viscoelástica necesario para obtener un material nanocompuesto, mezcla viscoelástica cuya exfoliación de las cargas inorgánicas laminares se demuestra que es completa;
- 10 - también con medios de control del calentamiento y la temperatura, de forma que la mezcla viscoelástica sometida a relajación controlada se coloca y se mantiene al nivel de temperatura necesario para esta etapa de tratamiento;

15 La zona principal de desgasificación correspondiente a la etapa e) del método según la invención cubre todo o parte de las zonas 9 y 10 del cilindro. Es esta zona principal se recibe la mezcla viscoelástica desde la zona de relajación principal, la temperatura de la mezcla viscoelástica se mantiene desde su extremo corriente arriba (200 °C en el cilindro) hasta su extremo corriente abajo (200 °C en el cilindro). En esta zona principal, la mezcla viscoelástica relajada se desgasifica, durante su tránsito, para eliminar la fracción de gas formada en las áreas anteriores durante el trabajo electromecánico de la mezcla viscoelástica sometida a compresión y cizalla significativa, donde la fracción de gas que contiene vapor de agua está inicialmente presente por adsorción en los diferentes materiales usados y en la degradación u otros productos resultantes del tratamiento previo a la exfoliación de las partículas inorgánicas laminares a exfoliar y de los diferentes tratamientos de funcionalización y/o injertado de polímeros.

20 La zona principal de compresión y extrusión correspondiente a la etapa f) del método según la invención cubre todo o parte de las zonas 11 y 12 del cilindro. En esta zona, la mezcla viscoelástica, que se ha relajado y desgasificado, se somete a enfriamiento adicional para proporcionarle la viscosidad adecuada para atravesar la boquilla. La mezcla viscoelástica se somete entonces a compresión para garantizar homogeneidad y llevarla a la presión necesaria para su extrusión. En esta zona, la temperatura del cilindro se disminuye desde 200 °C (en la entrada) a 190 °C, de forma que la temperatura de la mezcla viscoelástica antes de la extrusión disminuya para poder realizar su extrusión. Así, el perfil de temperatura del husillo es:

| Zona | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatura del cilindro en °C | 80 | 210 | 210 | 200 | 200 | 200 | 210 | 200 | 200 | 200 | 190 | 190 |

30 La temperatura de la boquilla durante la extrusión es de 240 °C. Al dejar la boquilla, las varillas formadas se enfrían por paso a través de un medio acuoso mantenido a una temperatura adecuada. Las varillas enfriadas se recortan para formar gránulos.

Los parámetros de operación de las extrusoras son los siguientes:

- velocidad del husillo: 200 rpm
- 35 - caudal volumétrico: 50 kg/hora

A modo de comparación, una composición a exfoliar, con la misma formulación que la sometida al método de la invención, se usó según el estado de la técnica en el mismo extrusor MARIS, con la misma longitud del husillo, misma velocidad de rotación, con 12 zonas incluidas cuatro de cinco zonas principales definidas en la invención, es decir:

- 40 - la zona de alimentación principal,
- la zona principal de compresión y cizalla,
- la zona principal de desgasificación,
- la zona principal de compresión y extrusión,

45 la zona principal de relajación definida en la invención se ha sustituido por una zona de amasado, transporte, compresión y cizalla.

Todos los datos técnicos relativos al funcionamiento de estas zonas que son comunes con el método de la invención y el método del estado de la técnica son idénticos, especialmente compresión, velocidad de cizallamiento usada, perfil de temperatura, tiempo de residencia y caudal volumétrico, siendo los parámetros térmicos de operación de la zona del extrusor que sustituye la zona de relajación los mismos que los aplicados en la zona principal de compresión y cizalla.

Al dejar la boquilla, las varillas formadas se enfrían por paso a través de un medio acuoso de enfriamiento mantenido a una temperatura adecuada. Las varillas enfriadas se transformaron en gránulos.

Los materiales termoplásticos nanocompuestos resultantes de los métodos de la invención y del estado de la técnica en forma de gránulos se sometieron a análisis mediante difracción de rayos x para comprobar el nivel de exfoliación de las partículas inorgánicas laminares al final de la implementación de los métodos.

Con este fin, los materiales termoplásticos nanocompuestos derivados del método de la invención y del método del estado de la técnica se analizaron en un difractómetro Siemens® D500 equipado con un goniómetro de geometría Bragg-Brentano. Se dirigió un haz de rayos X sobre la muestra sometida a análisis y fue devuelto por la muestra en forma de un haz difractado del cual se midió el ángulo de difracción theta del haz de rayos X con respecto al haz incidente.

Para identificar todos los ángulos de difracción, el ángulo theta se transforma, el ángulo que se mide realmente es el ángulo 2-theta a 0,60 grados por minuto para una etapa de 0,02 segundos.

Cuando el haz de rayos X se difracta, su representación (ángulo 2-theta en abscisas y en la ordenada: intensidad de la difracción) muestra un pico. Al realizar un barrido de la muestra mediante el ángulo theta se consigue el diagrama de difracción de rayos x.

La presencia de un pico en el diagrama revela la presencia en la matriz constituida por compuestos poliméricos de aglomerados de partículas inorgánicas laminares apiladas no exfoliadas, constituidas por láminas o plaquetas cuya distancia intersticial se obtiene de la ordenada del pico, es decir, de la intensidad de la difracción (Figura 7, Figura 8, curva 2).

La ausencia de un pico expresa la ausencia de aglomerados, es decir una exfoliación completa de las partículas inorgánicas laminares apiladas durante la realización del método de la invención: en otras palabras, la ausencia de pico significa que las láminas o plaquetas que conforman los aglomerados antes de la exfoliación se han separado por exfoliación, y que las distancias intersticiales entre las monoláminas (o dos plaquetas individuales) es al menos igual a 60 Ångström por lo que el gráfico no tiene picos.

Las Figuras 1 a 6 representan la documentación fotográfica de las muestras de los materiales termoplásticos nanocompuestos resultantes de la exfoliación de la composición anteriormente mencionada por el método según la invención (Figuras 1, 3 y 5) y por el método según el estado de la técnica (Figuras 2, 4 y 6).

Esta documentación fotográfica es el resultado de la observación al microscopio de muestras procedentes de la invención y del estado de la técnica usando un microscopio electrónico de transmisión con una ampliación de 10.000 a 130.000 aumentos.

La comparación entre las figuras relevantes del método de la invención (1, 3 y 5) y el método del estado de la técnica (2, 4 y 6) revela que:

- en el caso del método según la invención (Figuras 1, 3 y 5), las partículas inorgánicas laminares de montmorilonita aparecen prácticamente monolaminares o prácticamente en forma de plaquetas individuales o plaquetas aisladas, mostrando la eficacia completa de la exfoliación realizada por el método según la invención;
- en el caso del método según el estado de la técnica (Figuras 2, 4 y 6), las partículas inorgánicas laminares de montmorilonita aparecen poco exfoliadas con muchos aglomerados o agrupaciones de plaquetas muy visibles.

Finalmente, para ayudar a diferenciar mejor el método de la invención del método del estado de la técnica, se proporcionan los espectros de difracción de rayos x de las muestras antes (Figura 7) y después de la exfoliación, obtenida por el método según la invención (Figura 8, curva 1) y el método del estado de la técnica (Figura 8, curva 2). Según la curva de la Figura 7, es evidente que la muestra de los materiales inorgánicos laminares pretratados está llena de aglomerados cuya distancia interlaminar es de 36 Ångström. La curva de difracción de la Figura 7 se refiere al análisis de los aglomerados tratados con un agente orgánico iónico antes de haberse sometido a los procesos de exfoliación según la invención y según el estado de la técnica.

Las curvas de difracción 1 y 2 de la Figura 8, resultantes del análisis mediante un difractómetro Siemens® D500 de una muestra procedente del método de exfoliación de la invención (curva 1) y una muestra del método de exfoliación del estado de la técnica más cercano (curva 2) revela:

- De la curva 1, la exfoliación excelente de los materiales inorgánicos laminares como montmorilonita, obtenida por el método según la invención, ya que la curva 1 no tiene picos y por tanto expresa el hecho que todas las monoláminas o plaquetas individuales tras la exfoliación tienen una distancia intersticial por parejas superior o al menos igual a 60 Å, una distancia que es mayor que la distancia que se pudo medir según el dispositivo utilizado;
- De la curva 2, la exfoliación incompleta de los materiales inorgánicos laminares (montmorilonita) por el método del estado de la técnica, ya que la curva 2 tiene un pico que revela la existencia de aglomerados no exfoliados por el método del estado de la técnica, la ordenada del pico que proporciona la distancia intersticial entre dos láminas o dos plaquetas adyacentes, que es 40 Ångström.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener materiales nanocompuestos compuestos por una matriz polimérica termoplástica y nanocargas inorgánicas dispersas en dicha matriz, resultando estas nanocargas de la exfoliación de aglomerados compuestos de partículas inorgánicas laminares apiladas en la matriz polimérica puesta en un estado termoviscoso, consistiendo el método en:
 - (a) usar una composición a exfoliar, que comprende al menos un compuesto polimérico termoplástico para formar la matriz polimérica, partículas inorgánicas fabricadas a partir de apilados inorgánicos laminares a exfoliar, previamente tratados mediante un agente orgánico iónico para convertir estas partículas inorgánicas laminares en organofílicas y potencialmente al menos un compatibilizante para volver la matriz polimérica y las partículas inorgánicas laminares tratadas a exfoliar en compatibles entre sí;
 - (b) conformar una mezcla viscoelástica amasando y calentando la composición a exfoliar poniendo en estado viscoso los compuestos poliméricos presentes en dicha composición a una temperatura al menos igual a la temperatura de uso del compuesto polimérico más viscoso, y amasando simultáneamente los compuestos poliméricos con las partículas inorgánicas laminares tratadas a exfoliar;
 - (c) someter la mezcla viscoelástica que contiene las partículas inorgánicas laminares apiladas tratadas a exfoliar a un trabajo termomecánico en estado viscoso que comprende compresión y cizalla significativa;
 - (e) eliminar los compuestos volátiles generados por el trabajo termomecánico de la mezcla viscoelástica;
 - (f) transformar la mezcla viscoelástica desgasificada en un material utilizable industrialmente; caracterizado por que, para obtener una exfoliación completa de las partículas inorgánicas laminares tratadas y una dispersión controlada de las partículas inorgánicas laminares nanométricas elementales resultantes de la exfoliación de la mezcla viscoelástica, (d) la mezcla viscoelástica que procede del trabajo termomecánico de compresión y cizalla de la etapa (c) se somete a una relajación con amasado mecánico suave, velocidad de cizallamiento baja, antes de transformarse en un material utilizable industrialmente.
2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que los compuestos poliméricos termoplásticos que constituyen la matriz polimérica son homopolímeros y/o copolímeros termoplásticos seleccionados del grupo constituido por poliolefinas, poliestirenos, poliamidas, poliésteres, poli(alcohol vinílico), poliuretanos, polisiloxanos injertados o no injertados, y elastómeros termoplásticos injertados o no injertados, seleccionados del grupo constituido por elastómeros de olefina, elastómeros de estireno, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliuretano y elastómeros de polisiloxano.
3. Un método según una u otra de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que los compuestos poliméricos que conforman la matriz se han seleccionado preferiblemente del grupo constituido por poliolefinas injertadas o no injertadas, elastómeros injertados o no injertados.
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los compuestos poliméricos que conforman la matriz se han seleccionado preferiblemente del grupo constituido por polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de ultra baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de alta densidad y alto peso molecular, polietileno de alta densidad y peso molecular ultra alto, polietileno de media densidad, polietileno metaloceno, poliisobutileno, polibuteno, polimetilpenteno, poliisopreno, polibutadieno, cicloolefinas tales como, por ejemplo ciclopenteno o norborneno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno y α -olefina C₄ a C₁₀, copolímeros de propileno y α -olefina C₄ a C₁₀, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno-propileno (EPR), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), mezclas de copolímeros con un polímero, más especialmente polipropileno/copolímero de etileno-propileno, polietileno de baja densidad, copolímero de acetato de vinilo, copolímeros de etileno y ésteres acrílicos y metacrílicos, de estireno-butadieno -estireno, de estireno-etileno-butadieno -estireno, de estireno-propileno-estireno, de estireno-isopreno-estireno, y elastómeros de polisiloxano.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los compuestos poliméricos de la matriz se han injertado mediante al menos un monómero funcional, seleccionado del grupo constituido por anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, ácidos acrílico y metacrílico, y ésteres acrílico y metacrílico.
6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las partículas inorgánicas laminares a exfoliar son de origen natural o sintético.
7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que las partículas inorgánicas laminares a exfoliar son arcillas seleccionadas de los grupos constituidos por el grupo de la esmectita compuesto por montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoita, hectorita, saponita, sanconita, magadiita, y kenyaíta, el grupo de la vermiculita, el grupo de la illita, en particular ledikita, el grupo de arcillas cloradas, y calcogénidos.

8. Un método según la reivindicación 7, caracterizado por que las arcillas en forma de láminas o plaquetas a exfoliar tienen una superficie específica de al menos 200 m²/g y preferiblemente de entre 300 m²/g y 800 m²/g.
9. Un método según la reivindicación 7, caracterizado por que las arcillas en las láminas o plaquetas a exfoliar, que están en forma de aglomerados, tienen un factor de forma definido por la relación entre la dimensión más grande y la dimensión más pequeña de los aglomerados de entre 1 y 1000.
10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que las partículas inorgánicas laminares a exfoliar se vuelven organofílicas por un tratamiento anterior a la exfoliación mediante un compuesto orgánico iónico que pertenece al grupo de compuestos de organoamonio y organofosfonio, siendo este compuesto orgánico iónico uno de los tipos NH₃⁺R₁, NH₂⁺R₂R₃, P⁺R₄R₅R₆R₇, en donde los radicales R₁ a R₇ son cadenas de hidrocarburos que tienen al menos cuatro átomos de carbono.
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que las partículas inorgánicas laminares a exfoliar se vuelven organofílicas por un tratamiento anterior a la exfoliación mediante una mezcla de compuestos orgánicos iónicos y de organosilano.
12. Un método según una u otra de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado por que la cantidad de compuestos orgánicos iónicos usados varía entre 10 mmoles y 1000 mmoles, preferiblemente entre 20 mmoles y 200 mmoles, y muy preferiblemente entre 80 mmoles a 120 mmoles, para 100 g de partículas inorgánicas laminares apiladas a tratar.
13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el compatibilizador presente en la composición a exfoliar se ha seleccionado del grupo constituido por oligómeros y/o telómeros funcionalizados mediante grupos polares, polímeros y/o copolímeros y/o elastómeros termoplásticos funcionalizados mediante grupos polares y/o injertados.
14. Un método según la reivindicación 13, caracterizado por que los oligómeros y/o telómeros tienen una estructura química acrílica, metacrílica, vinílica, estirénica o de dieno.
15. Un método según la reivindicación 13, caracterizado por que los polímeros y/o copolímeros y/o elastómeros termoplásticos funcionalizados mediante grupos polares se han seleccionado del grupo constituido por los compuestos poliméricos que conforman la matriz polimérica.
16. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que la cantidad de partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar pretratadas que se introduce en la composición polimérica, es como máximo de 60% en peso y preferiblemente entre 0,2% en peso y 40% en peso del peso total de dicha composición.
17. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que la cantidad de compatibilizador que se introduce probablemente en la composición polimérica a exfoliar está entre 0% en peso y 40% en peso y preferiblemente entre 2% en peso y 20% en peso de la masa de las partículas inorgánicas apiladas laminares a exfoliar.
18. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que se introduce en la composición un agente dispersante de las partículas inorgánicas laminares a exfoliar.
19. Un método según la reivindicación 18, caracterizado por que el agente dispersante se ha seleccionado del grupo constituido por los compuestos cuya estructura química incluye al menos una función ácida suministrada por un grupo de tipo carboxílico, fosfórico, fosfónico, sulfúrico y sulfónico, incluyendo también esta estructura:
- óxido de etileno y/u óxido de propileno cuyo número acumulado de estructuras del uno y/o del otro se ha seleccionado del intervalo de 1 a 300,
 - un grupo R que puede ser un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o no lineal, un grupo arilo, un heterociclo saturado o insaturado, teniendo cada grupo un número de átomos de carbono como máximo igual a 28C y de forma deseable seleccionado en el intervalo de 8 a 24C, un grupo esteroide, siendo el grupo R capaz de tener al menos una función del tipo -OH, -COOH, -COOR, -NH₂, -CO-NH₂ y -CN, y
 - un grupo R' que puede ser hidrógeno o una cadena de carbono que tiene un número de carbonos como máximo igual a 28C y preferiblemente entre 1 y 4C.
20. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 18 y 19, caracterizado por que la concentración de este agente dispersante es entre 0,01% en peso y 1% en peso, y preferiblemente de 0,1% en peso a 0,6% en peso de la masa de las partículas inorgánicas laminares apiladas a exfoliar que se introducen en la composición.

21. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que otros agentes, que son estabilizantes térmicos, estabilizantes fotoquímicos, antioxidantes, antiestáticos, lubricantes, retardantes de las llamas, tintes, sabores y aromas, se introducen en la composición a exfoliar.
- 5 22. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por que cargas pulverulentas, que son de origen inorgánico, orgánico, natural y/o sintético, se introducen en la composición.
- 10 23. Un método según la reivindicación 22, caracterizado por que las cargas son materiales inorgánicos pulverulentos seleccionados de sales y/u óxidos inorgánicos que se han sometido o no a un tratamiento superficial, que pertenecen al grupo constituido por carbonatos de calcio, carbonatos de magnesio, carbonatos de cinc, dolomita, cal, magnesita, trihidróxido de aluminio, alúmina, arcillas y otras sílice-alúminas, en particular talco, caolín, mica y cuentas de vidrio.
24. Un método según la reivindicación 22, caracterizado por que las cargas orgánicas de origen natural o sintético se han seleccionado del grupo constituido por polímeros naturales biodegradables, en particular carbohidratos, almidón, celulosa en forma de grano molido grueso de madera y/o fibras de celulosa, tintes, pigmentos, negro de humo, polvos de polímeros sintéticos termoendurecibles y/o termoplásticos.
- 15 25. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, caracterizado por que las cargas pulverulentas tienen dimensiones entre 0,01 μm y 300 μm y preferiblemente entre 0,1 μm y 100 μm .
26. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, caracterizado por que las cargas inorgánicas y/u orgánicas se han introducido en la composición en una tasa máxima de 70% en peso y preferiblemente de 0,1% en peso a 50% en peso de la composición.
- 20 27. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por que la composición a exfoliar se ha transformado en una mezcla viscoelástica por amasado y calentamiento hasta una temperatura de uso del compuesto polimérico más viscoso que se introduce en dicha composición, y a continuación se somete a trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla, siendo la velocidad de cizallamiento aplicada a la mezcla viscoelástica durante el trabajo termomecánico al menos 10^4 segundo⁻¹ y preferiblemente entre 10^4 segundo⁻¹ y 10^7 segundo⁻¹.
- 25 28. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado por que el tiempo durante el cual la mezcla viscoelástica se ha sometido a trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla en la etapa (c) es entre 5% y 30% del tiempo total necesario para realizar las etapas (b) a (f) de dicho método.
- 30 29. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, caracterizado por que la mezcla viscoelástica que procede del trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla se ha sometido a relajación mediante un amasado mecánico suave cuya velocidad de cizallamiento es como máximo igual a 10^4 segundo⁻¹ y preferiblemente entre 10 segundo⁻¹ y 10^4 segundo⁻¹.
- 35 30. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, caracterizado por que la temperatura de la mezcla viscoelástica durante la relajación es al menos igual, y preferiblemente al menos 3 °C mayor, y muy preferiblemente 6 °C mayor que la temperatura usada en la etapa (c) del trabajo termomecánico que implica compresión y cizalla.
- 40 31. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, caracterizado por que el tiempo de relajación necesario para alcanzar una exfoliación prácticamente completa de las partículas inorgánicas laminares apiladas es preferiblemente entre 3 y 10 veces el tiempo durante el que la mezcla viscoelástica se ha sometido al trabajo termomecánico de la etapa (c) que implica compresión y cizalla.
- 45 32. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, caracterizado por que se realiza en un amasador discontinuo o en un amasador continuo de tipo extrusor.
33. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, caracterizado por que, cuando se realiza en un amasador de tipo extrusor de doble husillo, cuyo cilindro está dividido en zonas donde cada zona tiene un sistema de calentamiento y un sistema de refrigeración, la relajación de la etapa (d) tiene lugar en al menos una zona de relajación situada después de la zona de trabajo termomecánico de la etapa (c) que comprende compresión y cizalla, esta al menos una zona de relajación teniendo una longitud acumulada total de entre 8% y 40%, y preferiblemente entre 8% y 25%, de la longitud total de los husillos.
- 50 34. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, caracterizado por que el principio de al menos una zona de relajación de la mezcla viscoelástica en un amasador de tipo extrusor está ubicado a una distancia expresada como un porcentaje relativo a la longitud total de los husillos de entre 30% y 70% desde el extremo corriente arriba de dicho husillo.

35. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, caracterizado por que, cuando se realiza en un amasador tipo extrusor continuo, la velocidad de rotación de los husillos es entre 50 y 1200 revoluciones por minuto.
36. Los materiales termoplásticos nanocompuestos obtenidos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35.
- 5 37. Uso de los materiales termoplásticos nanocompuestos según la reivindicación 36, en los campos del envasado, de almacenamiento de líquidos y gases, de recubrimiento, y más especialmente de campos relacionados con la medicina, paramedicina, farmacia, parafarmacia, higiene, cosmética, petróleo, instalaciones eléctricas, dispositivos eléctricos domésticos, juguetes, construcción de automóviles, naval, aeronáutica, ferrocarril, construcción y el espacio.

Invencción: Perfil que combina en primer lugar la zona de trabajo termomecánico y después la zona de relajación

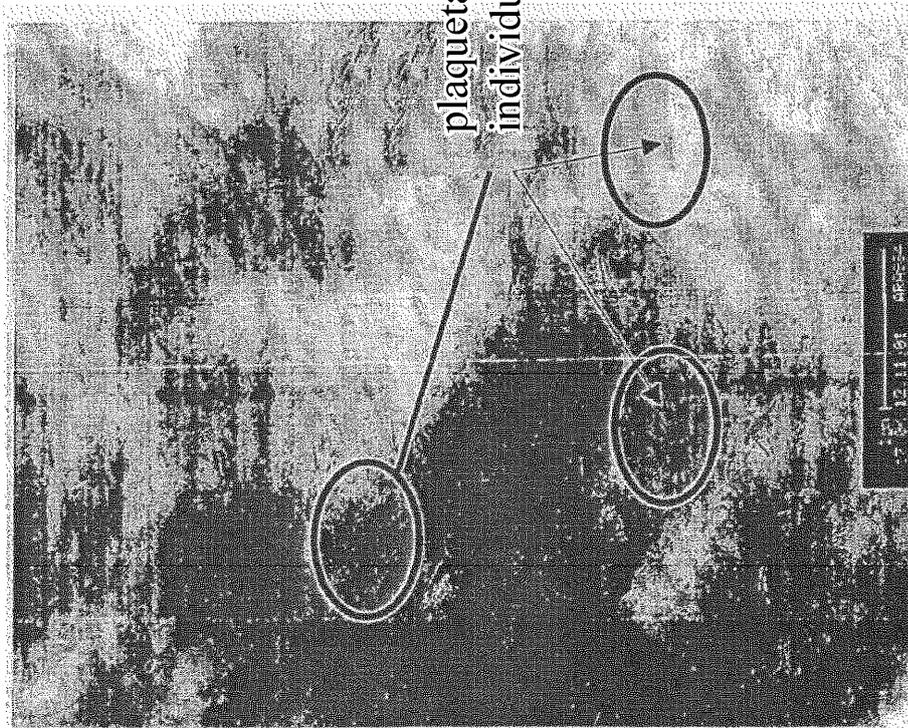


FIGURA 1

Estado de la técnica: Perfil convencional

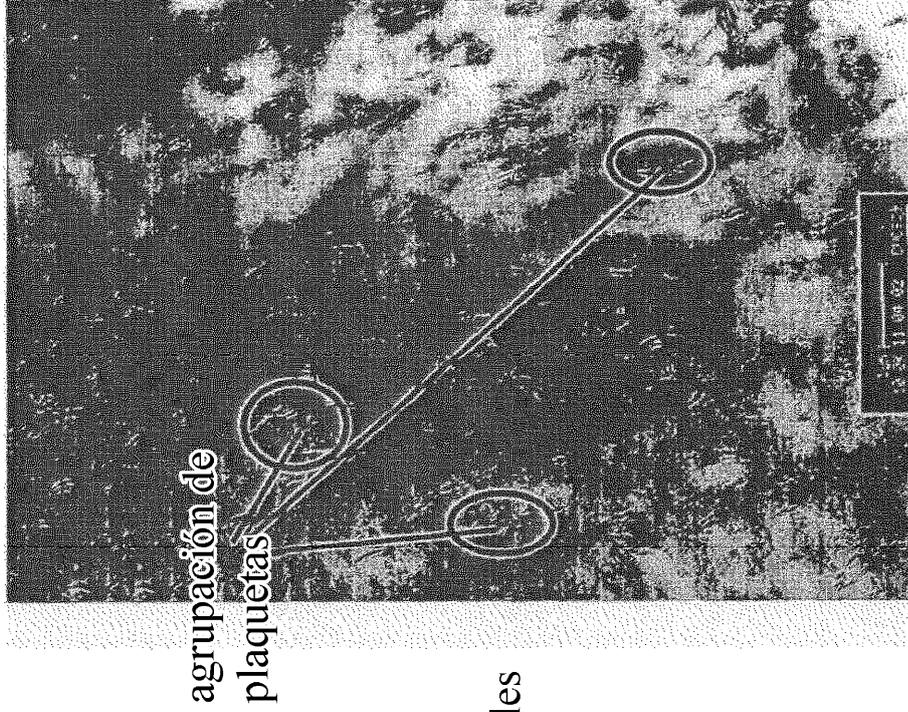


FIGURA 2

Invencción: Perfil que combina en primer lugar la zona de trabajo termomecánico y después la zona de relajación

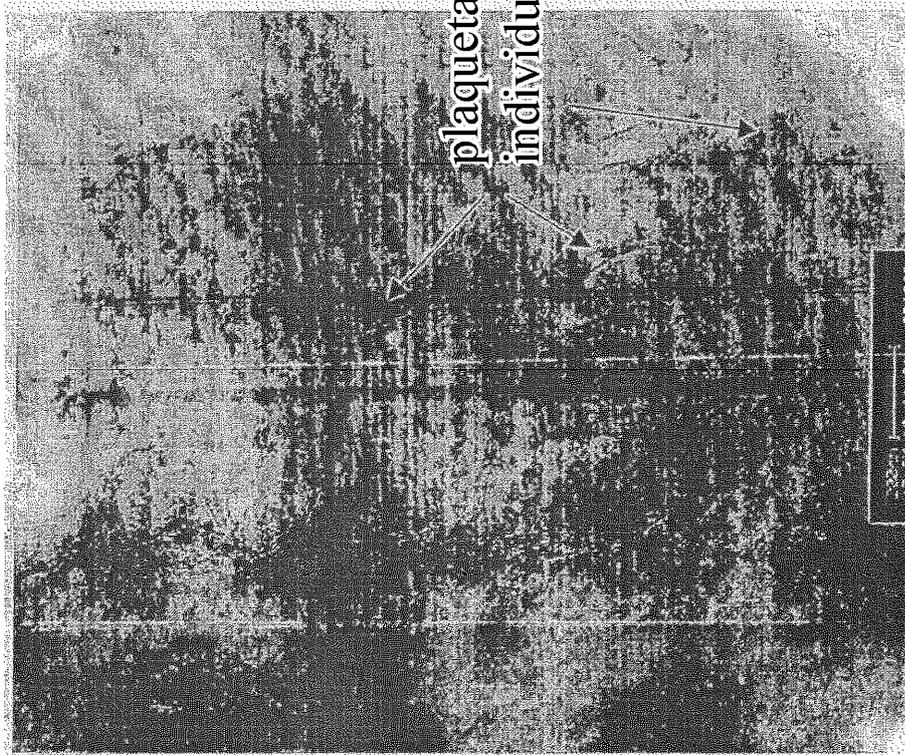


FIGURA 3

Estado de la técnica: Perfil convencional

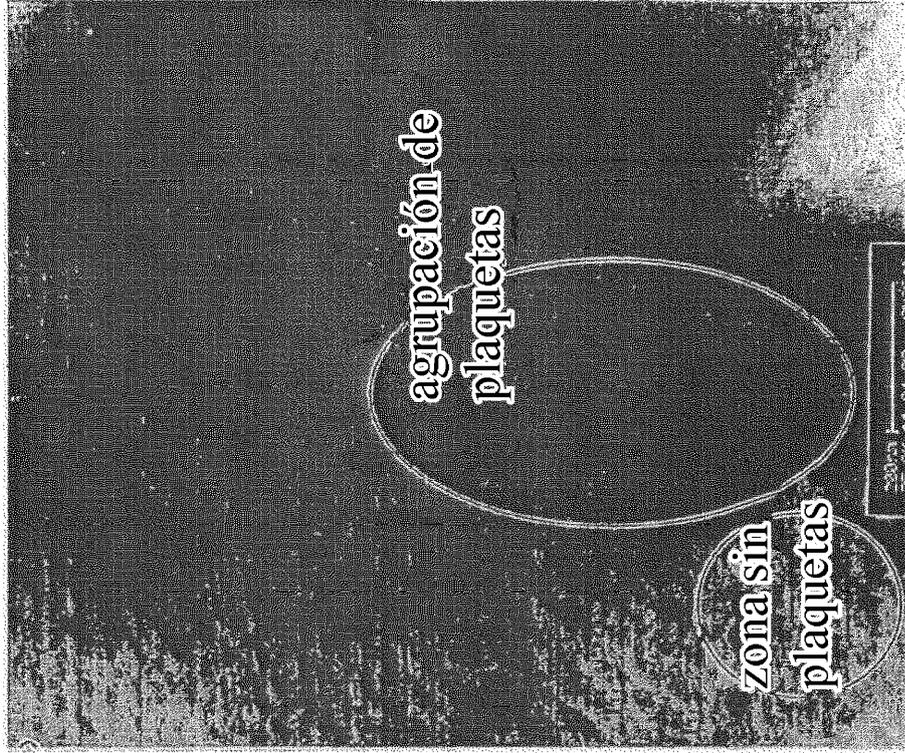


FIGURA 4

Invencción: Perfil que combina en primer lugar la zona de trabajo termomecánico y después la zona de relajación

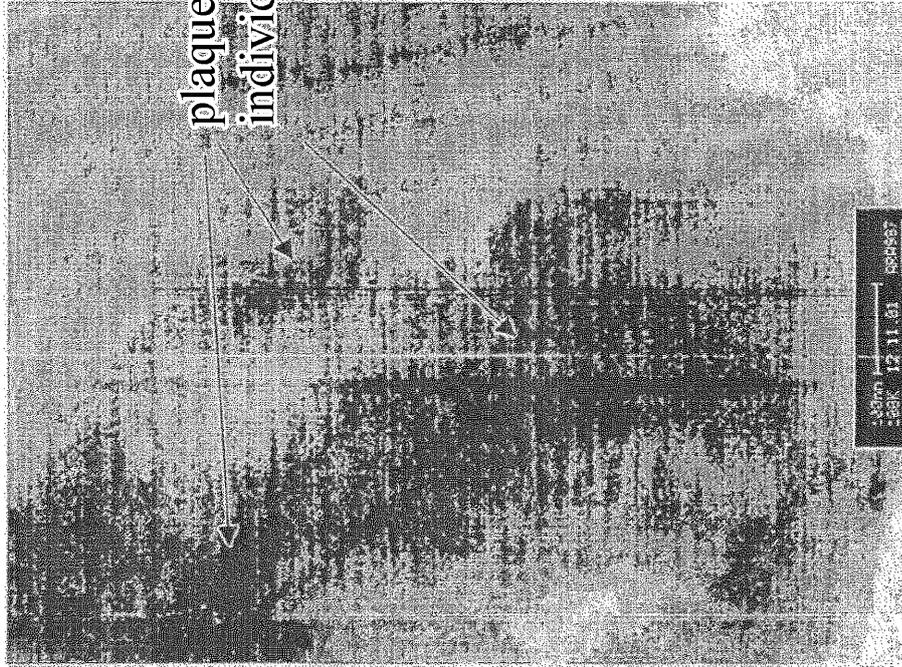


FIGURA 5

Estado de la técnica: Perfil convencional

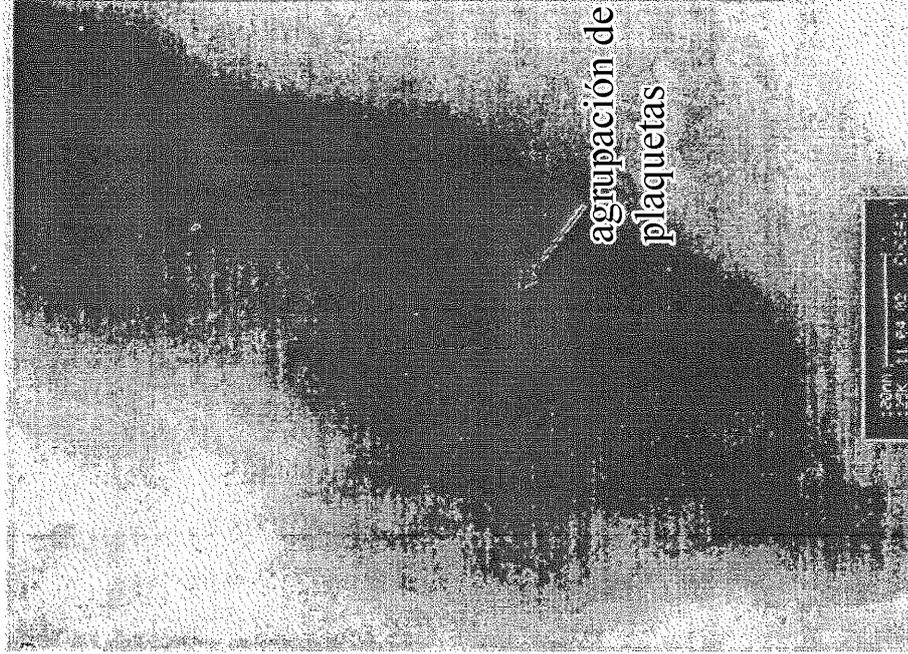


FIGURA 6

