

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 521**

51 Int. Cl.:

C08K 3/26 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2008 E 08855521 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2215155**

54 Título: **Materiales nanocompuestos de poliolefina**

30 Prioridad:

27.11.2007 EP 07121629
07.12.2007 US 5731 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2013

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

FERRARA, GIUSEPPE;
COSTANTINI, ENRICO y
CONSALVI, MARCO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 432 521 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

5 Materiales nanocompuestos de poliolefina.

El presente invento se refiere a materiales nanocompuestos de poliolefina que comprenden una poliolefina y por lo menos un relleno mineral de hidrotalcita nanodimensionado y a un procedimiento para la preparación de estos materiales. Se refiere también a artículos y particularmente a fibras y films, láminas y blisters y copas y cierres, termoformados, artículos moldeados por soplado y moldeados por inyección (MI) y conductos formados a partir de dichos materiales.

15 Particularmente el presente invento se refiere a fibras que exhiben un buen equilibrio de tenacidad, y alargamiento en la rotura. Se refiere también a films o láminas para termoformado de blisters que exhiben buenas propiedades de barrera, buena rigidez y propiedades ópticas. Se refiere también a conductos que exhiben propiedades termomecánicas mejoradas. Los materiales nanocompuestos de poliolefina del presente invento exhiben procesabilidad mejorada frente a nanocompuestos similares a base de arcillas de esmectita y nanozeolitas. Las arcillas de esmectita incluyen, por ejemplo, montmorillonita, saponita, beidelita, hectorita, bohemita y estevensita.

20 Como aquí se utiliza el término "relleno nanodimensionado" significa un relleno con por lo menos una dimensión (longitud, ancho o espesor) en el rango de alrededor de 0,2 a alrededor de 500 nanómetros.

La definición de fibras incluye fibras continuas, fibras discontinuas y/o filamentos producidos con procedimientos spunlaid y proceso spunbond sin tejer, cintas y monofilamentos.

25 Las fibras de poliolefina de conformidad con el presente invento son particularmente adecuadas para el uso en edificación y construcción, en aplicaciones industriales, en agricultura, en aplicaciones a modo de paño y productos higiénicos.

30 La definición de films incluye, films colados, soplados y orientados biaxilmente, particularmente films de polipropileno orientados biaxilmente (BOPP), adecuadas para el uso en envasado de alimentos y tabaco y cintas.

La definición de artículos moldeados por inyección incluye artículos moldeados por soplado estirado por inyección, tal como botellas.

35 Artículos termoformados incluyen todas las aplicaciones de envasado rígidas y semi-rígidas tales como copas y cierres.

40 Se conocen ya compuestos que comprenden una resina poliolefínica y un relleno mineral nanodimensionado en bajas cantidades. Se han realizado esfuerzos para aumentar el fenómeno de compatibilidad entre dichos dos componentes de diferente naturaleza química, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera del material nanocompuesto poliolefínico.

45 Por ejemplo, la patente US 5910523 describe materiales nanocompuestos poliolefínicos que comprenden una poliolefina semi-cristalina y un relleno mineral nanodimensionado en donde la superficie del relleno se ha modificado con compuestos funcionalizados.

50 La WO 01/96467 describe materiales nanocompuestos poliolefínicos que comprenden un copolímero de injerto. La preparación del copolímero de injerto se lleva a cabo en presencia de una organoarcilla de modo que se obtenga una mejora significativa en las propiedades mecánicas de los productos.

Los materiales compuestos poliolefínicos utilizados para fibras hasta ahora han fallado no obstante en proporcionar fibras poliolefínicas con el equilibrio previamente citado de prestaciones. El problema más serio presentado por los materiales nanocompuestos del arte anterior en la aplicación de fibra es que estos se hilan con dificultad.

55 El presente invento supera las desventajas asociadas con el uso de los materiales nanocompuestos poliolefínicos antes citados en la producción de fibras, proporcionando un material compuesto poliolefínico que tiene propiedades físico-químicas diferentes de las del material compuesto utilizado hasta ahora.

60 Una gran ventaja adicional del material compuesto poliolefínico del presente invento es que dicho material exhibe buena capacidad con un comportamiento de hilado muy bueno.

65 Se conoce también el uso de materiales compuestos poliolefínicos para la producción de film. La principal recesión para estos films es que son particularmente susceptibles de rotura como en la patente Europa nº 0659815 en donde el contenido de partículas de relleno está comprendido entre 10 y 30% en peso y tienen un diámetro medio que oscila entre alrededor de 0,5 y 40 µm. Es igualmente bien conocido que la adición de un relleno puede producir vacíos que aumenten la permeabilidad del film si no se llenan con ceras como en la Patente Internacional

WO09903673. Así pues la adición de un relleno se espera que produzca vacíos, fragilidad y opacidad de film respectivo.

5 Cuando el relleno es un relleno nanodimensionado se espera que tenga los mismos efectos. Particularmente para los films bioorientados, resulta difícil obtener una buena dispersión del relleno nanodimensionado evitando la formación de geles o rotura del film.

10 Los films producidos con el material compuesto poliolefínico del presente invento exhiben sorprendentemente comportamiento del procesado usual, muy buenas propiedades ópticas y físico-mecánicas y mejora las propiedades de barrera.

15 Cuando se adiciona un relleno o un relleno nanodimensionado (nano-relleno) tal como una arcilla de la familia de la montmorillonita o bohemita a una composición poliolefínica se espera una reducción en la procesabilidad debido a un aumento de la viscosidad de la composición producida mediante la adición del relleno o nano-relleno.

20 Con los rellenos del presente invento se encontró, sorprendentemente, que la procesabilidad se mejora frente a materiales de relleno o nano-rellenos similares. Es posible un tiempo de ciclo mas corto a igual temperatura o es posible temperatura inferior de operación para igual ciclo de tiempo. Esto puede correlacionarse con un efecto de nucleación de la hidrotalcita en mezcla con poliolefinas. A este respecto se ha previsto un uso adicional para la hidrotalcita del presente invento como agente nucleante en mezcla con poliolefinas en cantidades de 0,02 a 1 parte en peso de la mezcla poliolefínica. Se conoce que los centros de nucleación, aumentan la temperatura con la que cristaliza y solidifica el polímero, reduciendo así el tiempo cíclico y aumentando la productividad particularmente para aplicaciones de moldeo. Una Tc superior se mide con la adición del nano-relleno de hidrotalcita del presente invento y se observa también mayor temperatura de deflexión de calor (HDT) asociado con una mejor resistencia de temperatura del material. En las cantidades del presente invento se observa un aumento de mas de 5°C en presencia de hidrotalcita. Así pues, el nano-relleno de hidrotalcita del presente invento combina la ventaja de un agente nucleante con la de un nano-relleno que se desea para aplicaciones como productos esterilizados médicos, para envasado en contacto con agua caliente, productos industriales expuestos a temperaturas de hasta 120°C.

30 Se conoce el uso de hidrotalcita (carbonato de aluminio magnesio básico) como un agente de neutralización en composiciones de polipropileno o polietileno como residuos de cloro neutralizantes anti-ácidos procedentes de catalizadores de Ziegler-Natta. La patente US 6270209 describe el efecto neutralizante pero silencia el efecto nucleante. Evidentemente la composición descrita comprende también derivados de sorbitol como agente nucleante. La hidrotalcita se utiliza en pequeñas cantidades, específicamente en el rango de 0,005 a 1,5 por ciento en peso de las composiciones de polipropileno o polietileno. La US 4611024 describe el empleo de hidrotalcitas en polímeros de polipropileno como mejoradoras del efecto clarificante-nucleante de los alditoles (Millad). La hidrotalcita se utiliza en cantidades muy pequeñas, específicamente en el rango de 0,01 a 0,5 por ciento en peso, de preferencia alrededor de 0,02 a 0,15 por ciento en peso basado en el peso del polímero. Las hidrotalcitas se conocen también en el arte para uso como inhibidor de degradación térmica ultravioleta de resinas termoplásticas (aparte de olefinicas) en Miyata et al U.S. Pat. N° 4299.759 (10 nov. 1981). Se conoce también el uso de rellenos convencionales en altas cantidades en composiciones poliméricas tal como en WO0190235.

45 La WO03059917 (Sunoco) describe la preparación de hidrotalcitas sintéticas y su empleo para la preparación de mezclas con poliolefinas y poliolefina maleada. La auto-exfoliación de la hidrotalcita se obtiene en una suspensión mezclada y calentada luego con el polímero para obtener dispersión de la hidrotalcita presente en cantidades del 3% o mas en la suspensión.

50 La patente internacional WO 2006/131450 describe el uso de minerales estratificados, particularmente de silicatos en capas, en poliolefina nanollenada con un equilibrio valioso de propiedades. Un inconveniente de los materiales conocidos es el pre-tratamiento orgánico del relleno nanodimensionado que se requiere para obtener la exfoliación y nano-dispersión del relleno en la matriz polimérica que produce las propiedades deseadas del nanocompuesto. Como consecuencia de las nanocomposiciones poliméricas de organomodificación basadas en materiales organo-arcillosos no son apropiadas para contacto con alimentos.

55 Existe una demanda continua de nuevos materiales poliolefínicos para fibras y films, láminas y artículos termoformados moldeados por soplado y moldeados por inyección (MI), tales como blisters y copas y cierres y botellas, exhibiendo un equilibrio mejorado de propiedades y además apropiados para contacto con alimentos.

60 Por consiguiente el presente invento proporciona un material nanocompuesto poliolefínico que comprende los componentes siguientes:

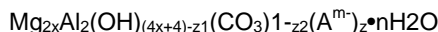
(A) una resina poliolefínica cristalina o semi-cristalina elegida entre polímero de propileno, polietileno y polímeros de polibuteno-1.

65 (B) un relleno mineral nanodimensionado que comprende o constituido sustancialmente por una hidrotalcita, en donde la cantidad de la hidrotalcita se encuentra entre 0,02 y 6, de preferencia entre 0,03 y 3, mas preferentemente

entre 0,05 y 1 partes en peso por 100 partes en peso del material nanocompuesto, y la relación de MFR (1)/MFR (2) del valor del ratio de flujo en fusión MFR (1) del componente (A) frente al valor del ratio de flujo en fusión MFR (2) del material nanocompuesto poliolefínico es de por lo menos 1,02, de preferencia entre 1,02 y 1,5, caracterizado porque

- 5
- el material nanocompuesto poliolefínico incluye un compatibilizador, y
 - la dispersión del relleno mineral y compatibilizador en la resina poliolefínica se produce a ratios de mezcla de cizalladura entre 30 a 300 seg^{-1} , de preferencia entre 30 y 200 seg^{-1} ; mas preferentemente entre 30 y 150 seg^{-1}

- 10 - El relleno de mineral nanodimensionado es una hidrotalcita de la fórmula



En donde: $x > 0$ y " $(z)x(m) = z1 + 2z2$ " y $n > 0$ y A= anión orgánico que tiene una valencia de m.

- 15 Los aniones orgánicos se eligen de las familias de bases conjugadas de ácidos orgánicos.

El material compuesto del presente invento exhibe típicamente las propiedades siguientes:

- 20
- un aumento del módulo elástico flexural de por lo menos 1 a 40%, de preferencia entre 10% y 40% con respecto al valor medido sobre el componente (A);
 - un aumento de temperatura de distorsión térmica entre 5 y 25°C, de preferencia entre 10 y 25°C, con respecto al valor medido sobre el componente (A);
 - un aumento de la temperatura de cristalización (T_c) de entre 1 a 15°C, de preferencia entre 10 y 15°C, con respecto al valor medido sobre el componente (A).
- 25 Particularmente la T_c de la composición es superior a 115°C cuando el componente (A) es un homopolímero de polipropileno;
- un aumento de la Temperatura de Distorsión de Calor (HDT) de por lo menos 10°C, de preferencia por lo menos de 15°C con respecto al valor medido sobre el componente (A);
- 30
- un aumento de las propiedades de barrera de gas de por lo menos del 5 al 40%, de preferencia del 10 al 40% con respecto al valor medido sobre el componente (A);
 - valores de MFR(2) entre 1 y 800 dg/min, de preferencia entre 1,5 y 40 dg/min.

- 35 El componente A), o sea la matriz de resina poliolefínica de partida, es de preferencia un polímero de propileno que es o bien un homopolímero de propileno o un copolímero heterofásico o un interpolímero aleatorio de propileno con una α -olefina elegida entre etileno y una α -olefina de C_4 - C_8 lineal o ramificada, tal como copolímeros y terpolímeros de propileno. El componente (A) puede ser también una mezcla de dichos polímeros, en cuyo caso las relaciones de mezcla no son críticas. De preferencia la α -olefina se elige del grupo constituido por etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. La cantidad preferida de contenido de comonomero oscila entre 0,5 y 15% en peso. La resina de poliolefina preferida es homopolímero de propileno.

- 40
- Dicho polímero de propileno exhibe una estereorregularidad del tipo isotáctico. El porcentaje en peso del polímero insoluble en xileno a temperatura ambiente se considera el índice isotáctico del polímero. Este valor corresponde sustancialmente al índice isotáctico determinado mediante extracción con n-heptano hirviendo, que por definición
- 45 constituye el índice isotáctico de polipropileno.

- El índice isotáctico del componente (A) (medido como se ha indicado antes) es de preferencia de 60 a 99%. Particularmente, cuando el componente (A) es un homopolímero o copolímero aleatorio de propileno el índice isotáctico está de preferencia entre 80 y 99%. Cuando el componente (A) es un copolímero eterofásico de propileno el índice isotáctico se encuentra de preferencia entre 60 y 85%. El componente (A) puede elegirse también ventajosamente de polietileno y polibuteno-1- Particularmente el componente (A) puede ser también un LDPE para films, bisters o cierres.
- 50

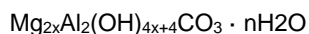
- 55 Cuando el componente (A) es polipropileno la resina poliolefínica cristalina o semi-cristalina tiene una insolubilidad en xileno a temperatura ambiente, o sea entorno a 25°C, superior a 55% en peso. El componente (A) tiene un valor de ratio de flujo en fusión entre 1 y 50 g/10 min. El nanocompuesto poliolefínico puede sufrir también degradación química con peróxidos para aumentar el ratio de flujo en fusión. Cuando el componente (A) es polietileno tiene un valor de ratio de flujo en fusión de preferencia comprendido entre 0,1 y 10 g/10 min. Cuando el componente (A) es polibuteno-1 tiene un ratio de flujo en fusión de preferencia entre 0,2 y 50 g/10 min.
- 60

- Los valores del ratio de flujo en fusión (MFR) se miden de conformidad con el método ISO 1133 apropiado, en particular de conformidad con el método ISO 1133 a 230°C, 2,16 kg para polímeros de propileno, y de conformidad con el método ISO 1133 a 190°C, 2,16 kg para polímeros de buteno-1 o etileno. La citada resina poliolefínica se prepara mediante polimerización de los monómeros relevantes en presencia de un catalizador apropiado tal como
- 65 catalizador Ziegler-Natta de alta estereoespecificidad o catalizador de metaloceno. En particular puede obtenerse mediante polimerización de Ziegler-Natta de baja presión por ejemplo con catalizadores a base TiCl_3 , o compuestos

halogenados de titanio (en particular TiCl_4) soportado sobre cloruro de magnesio, y co-catalizadores apropiados (en particular compuestos de alquilo de aluminio).

El componente (B), o sea el relleno mineral nanodimensionado estratificado, es una hidrotalcita.

5 La fórmula general de las hidrotalcitas utilizadas en esta patente es:

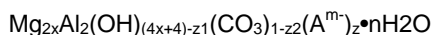


en donde: $x > 0$ y $n > 0$

10

La hidrotalcita utilizada para la preparación de los materiales nanocompuestos del presente invento comprende una fracción de componente orgánico que sustituye parcialmente aniones CO_3^{2-} u OH^- en las capas superficiales y también en capas internas.

15 La hidrotalcita sufre tratamiento orgánico apropiado y la fórmula está representada por la citada:



En donde: $x > 0$ y " $(z) \times (m) = z1 + 2z2$ " y $n > 0$ y A= anión orgánico que tiene una valencia de m.

20

La cantidad de fracción de componente orgánico puede variar ampliamente, y puede estar en el rango de 0,5% a 45% en peso, de preferencia entre 20% y 45% en peso y puede expresarse en terminos de capacidad de intercambio aniónico (AEC) que oscila entre 0,5 y 6 miliequivalentes por gramo. Todas las cantidades antes citadas son relativas al peso del relleno de mineral nanodimensionado estratificado sobre la forma deshidratada.

25

La fracción del componente orgánico es la parte aniónica de un tensioactivo aniónico o mas generalmente un anión orgánico de una sal orgánica de metal (McA). La McA aumenta la distancia entrecapas entre las diferentes capas del relleno que mejora la dispersión de hidrotalcita en la matriz polimérica.

30 Los aniones orgánicos se eligen entre las familias de bases conjugadas de ácidos orgánicos (HA). Ejemplo, no exhaustivos, de ácidos orgánicos apropiados son: ácidos carboxílicos, ácidos grasos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y sulfatos ácidos y es posible utilizar también combinación de estos aniones.

35 Se prefieren aniones de sustancia orgánica aprobada para contacto alimenticio en como polímeros; ácido esteárico, ácido erúxico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido laurílico, ácido benzoico, ácido de colofonia, ácido tartárico, ácido sebáico y aniones de ácido adípico.

40 El compatibilizador se adiciona para dispersar mejor el relleno mineral en la resina poliolefínica. El compatibilizador preferido son poliolefinas modificadas tales como copolímeros poliolefínicos que comprenden monómeros polares y poliolefinas injertadas con agentes de injerto que comprenden grupos polares tales como los descritos en la patente EP 0747322 (Toyota). En el presente invento los agentes de injerto se eligen de preferencia entre los que contienen por lo menos un grupo funcional elegido de grupos carboxílicos y sus derivados, tales como anhídridos. Los monómeros polares antes citados con uno o mas grupos funcionales se eligen, de preferencia, del grupo que comprende: acetato de vinilo, ácido acrílico, butil acrilato, metil meta acrilato, ácido meta acrílico y monómeros polares olefínicos.

50 Se prefiere particularmente como agentes de injerto anhídridos de un ácido dicarboxílico insaturado, especialmente anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido fumárico, los ácidos correspondientes y ésteres de dialquilo de dichos ácidos lineales y ramificados de C_1 - C_{10} . Se prefiere el anhídrido maleico. Mas particularmente se prefieren copolímeros injertados en donde la cadena principal del polímero es un polímero de una olefina elegida de etileno y/o α -olefinas de C_3 - C_{10} .

55 La cadena principal del polímero de la poliolefina modificada que actúa como un compatibilizador se obtiene de preferencia de monómeros de olefina(s) que pueden ser iguales o diferentes de los del componente (A).

Los agentes de injerto se injertan generalmente sobre el esqueleto de dicha poliolefina para ser modificados en cantidades que oscilan entre 0,4 y 1,5% en peso con respecto al peso total de la poliolefina injertada.

60 Pueden estar presentes también en la adición cantidades comparables de monómeros polares en forma libre.

Un ejemplo de copolímero de injerto apropiado es el anhídrido de polipropileno-g-maleico.

65 Los monómeros polares están presentes en la cadena polimérica de la poliolefina modificada en cantidad de 5 a 25% en peso con respecto al peso total del copolímero poliolefínico modificado. Un ejemplo de copolímero apropiado que comprende monómeros polares es un copolímero de etilen vinil acetato (EVA).

El compatibilizador se utiliza de preferencia en cantidades que oscilan entre 0,02 y 10% en peso, de preferencia entre de 0,05 y 7% en peso, mas preferentemente entre 0,05 a 2% en peso con respecto al peso del nanocompuesto.

5 En aplicación de fibra se prefieren bajos contenidos de compatibilizador; en efecto se obtienen resultados particularmente buenos con cantidades de poliolefina injertada en el rango de 0,1 y 1% en peso, particularmente de 0,2 a 0,5% en peso con respecto al peso de os nanocompuestos.

10 Otros componentes presentes en el material de nanocompuesto poliolefínico del presente invento son aditivos comúnmente utilizados en el arte, tales como antioxidantes, anti-ácidos, estabilizadores de la luz, estabilizadores térmicos, agentes antiestáticos, retardadores de llama, rellenos, arcillas, agentes nucleantes, pigmentos, agentes antiensuciamiento, fotosensibilizadores.

15 Otra modalidad del presente invento es un procedimiento para la preparación de dicho material nanocompuesto poliolefínico.

El material nanocompuesto poliolefínico de conformidad con el presente invento se prepara mezclando mecánicamente el componente poliolefínico (A), el componente (B) y el compatibilizador y opcionalmmente otros componentes. El componente de nano-relleno (B) puede mezclarse en forma pura (sin diluir) con el componente poliolefínico (A) en presencia de un compatibilizador (un proceso de una etapa) o, de preferencia, como parte de una partida maestra intercalada (proceso de dos etapas); en un caso de esta índole, el componente (B) se dispersa previamente en una resina polimérica (A'), que puede ser igual o diferente del componente poliolefínico (A), en presencia del compatibilizador. La partida maestra así preparada se mezcla luego con el componente polimérico (A). La composición del nanocompuesto de conformidad con el presente invento puede prepararse con un proceso de mezcla en fusión utilizando equipos convencionales, tales como una extrusora, como una extrusora Buss, o una extrusora simple o de doble tornillo con relación de longitud/diámetro de 18 o mas, de preferencia entre 18 y 40, o una mezcladora, como una mezcladora Banbury. Las extrusoras preferidas están equipadas con tornillos aptos para generar bajos valores de fatiga por cizalladura. Particularmente con estas extrusoras no se excluyen valores inferiores de la relación longitud/diámetro; en efecto son obtenibles resultados particularmente buenos ya con relación de longitud/diámetro de 15 o mas.

El procedimiento de dos etapas para producir el material nanocompuesto poliolefínico de conformidad con el presente invento comprende por lo menos las dos etapas siguientes:

35 1) preparación de una partida intercalada (parcialmente exfoliada) mezclando una resina poliolefínica (A') que puede ser la misma que el componte (A) o diferente, con relleno mineral (B) en presencia de un compatibilizador; y

2) mezclar la partida maestra intercalada preparada en la etapa (1) con el componentre (A) de la resina poliolefínica.

40 El relleno nanodimensionado se adiciona de preferencia a la resina poliolefínica cuando se encuentra en estado fundido. En una extrusora el relleno de mineral se adiciona con un alimentador posicionado después de la fusión del polímero.

45 Los otros aditivos antes citados pueden adicionarse, en un proceso de dos etapas, durante la etapa (1), etapa (2) o ambas. El compatibilizador se adiciona durante la etapa (1) antes de adicionar el relleno mineral (B). De preferencia el compatibilizador y los otros aditivos se adicionan en la etapa (1) a la resina poliolefínica cuando se encuentra todavía en estado sólido.

50 El citado proceso dispersa de modo uniforme el relleno mineral en la matriz poliolefínica y conduce a nanocompuestos que tienen un alto grado de exfoliación del relleno mineral (B).

La cantidad de relleno mineral nanodimensionado estratificado en forma deshidratada es de preferencia de 2 a 40% en peso, mas preferentemente de 2 a 26% en peso con respecto al peso total de la partida maestra. El compatibilizador está presente en cantidades de preferencia de 2 a 40% en peso, mas preferentemente entre 2 y 26% en peso con respecto al peso total de la partida maestra obtenida en la etapa 1). La partida maestra intercalada exhibe típicamente un aumento del módulo elástico flexural entre 10 y 100% con respecto a la resina poliolefínica de partida. Se prefiere como resina de poliolefina de pre-exfoliación (A') para la preparación de la partida maestra (parcialmente exfoliada) en la etapa 1 un polímero de buteno-1 que tiene un valor de ratio de flujo en fusión de preferencia entre 0,22 y 50g/10 min (190/2,16, ISO1133) de preferencia entre (3 y 20 g/10 min), y una temperatura de fusión entre 90 y 130°C, de preferencia entre (110 a 128 °C). Los polímeros de butano-1 preferidos para la preparación de la partida maestra de la etapa 1 son homo o copolímeros de buteno-1 con una o mas α -olefinas como comonómeros elegidos entre etileno, propileno y α -olefina lineal o ramificada de C₅-C₈. De preferencia el comonómero de α -olefina se elige del grupo constituido por etileno, propileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. La cantidad de contenido de comonómero preferida en el copolímero de butano-1 oscila entre 0,5 y 15% en peso.

La resina poliolefinica particularmente preferida (A') es un buteno-1-homopolimero.

Las etapas de dicho procedimiento anterior (1) y (2) se llevan a cabo, de preferencia bajo las condiciones siguientes:

- 5 - ratio de mezcla por cizalladura comprendido entre 30 y 300 seg.^{-1} , de preferencia entre 30 y 150 seg.^{-1} .
 - una temperatura de mezcla superior a la temperatura de ablandamiento del polimero, en particular de por lo menos 180°C, de preferencia entre 180 y 250°C;
 - tiempo de residencia en la máquina de mezcla por encima de 80 seg.

10 La dispersión uniforme del relleno nanodimensionado con un alto grado de exfoliación de dicho relleno en la matriz poliolefinica puede obtenerse también con un proceso de una etapa.

15 El proceso de una etapa comprende la adición del componente de relleno mineral sin diluir (B) directamente sobre el componente de resina poliolefinica fundido (A). El compatibilizador y los otros aditivos, que pueden adicionarse opcionalmente, se adicionan de preferencia al componente (A) antes de dicha etapa de adición del componente de relleno mineral estratificado (B), cuando el componente poliolefinico (A) está todavía en estado sólido.

20 La adición del nano-relleno sobre el polimero fundido, tanto en el proceso de una etapa como en el de dos etapas, impide el deterioro del ratio de aspecto de las plaquetas de relleno.

Las mismas condiciones de extrusión preferidas, expuestas para el proceso de dos etapas anterior, están indicadas también para el proceso de una etapa.

25 Otra modalidad del presente invento es una fibra obtenida del material nanocompuesto poliolefinico antes citado, comprendiendo así o constituyendo sustancialmente el material citado. La cantidad de relleno mineral nanodimensionado estratificado en el material nanocompuesto poliolefinico para fibras es de preferencia de 0,05 a 2% en peso, mas preferentemente entre 0,1 y 1% en peso, aún mas preferentemente entre 0,2 y 0,5% en peso del relleno mineral nanodimensionado en forma deshidratada, con respecto al peso total del material nanocompuesto.

30 El material nanocompuesto poliolefinico para fibras se produce de preferencia en el proceso de dos etapas. Las fibras producidas con el material nanocompuesto del presente invento puede producirse con cualquier proceso convencional incluido filamento continuo en masa y enlace por hilado sin tejer. Así pues, otra modalidad del presente invento es un tejido sin tejer que comprende las fibras previamente citadas.

35 Los filamentos (fibra) sin estirar de conformidad con el presente invento exhiben típicamente el siguiente balance de propiedades: un valor de tenacidad superior a 22 cN/tex y un alargamiento en valor de rotura superior al 200%.

El material poliolefinico utilizado para producir materiales nanocompuestos para fibras tiene un valor $\overline{Mw}/\overline{Mn}$, medido según GPC, que oscila típicamente entre 2 y 10, y MFR comprendido entre 8 y 800 g/10 min.

40 Una modalidad todavía adicional del presente invento es un film, bioorientado, soplado u obtenido por colada del material nanocompuesto poliolefinico antes citado, comprendiendo así, o constituido sustancialmente por, el citado material.

45 Particularmente preferidas son films BOPP y films soplados de polietileno que cuando se producen de conformidad con el presente invento exhiben propiedades de barrera mejoradas con respecto a gases tales como O₂, CO₂ y vapor de agua. Particularmente se observa una mejora de actividad de barrera de O₂ de por lo menos el 20% con homopolimeros de PP con respecto al material de referencia sin relleno nanodimensionado.

50 Por el contrario, con films producidos con nanocompuestos de LDPE se observan mejoras de barrera de 5 a 15%.

La propiedad de estiramiento de los films de conformidad con el invento no empeora por la adición de la hidrotalcita nanodimensionada con respecto al material de referencia a la temperatura del proceso de estirado. Asimismo las propiedades ópticas, particularmente turbidez y brillo, no empeoran con la adición de la hidrotalcita nanodimensionada con respecto al material de referencia.

55 El material poliolefinico utilizado para la producción de materiales nanocompuestos

60 para procesos BOPP tiene típicamente un valor $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ de 4 a 8, y un valor MFR de 1,5 a 5 g/10 min. La cantidad del componente de nano-relleno (B) en nanocompuestos para aplicación de BOPP de conformidad con el invento es típicamente de 0,5 a 3% en peso de relleno de mineral nanodimensionado en forma deshidratada, con respecto al peso total del material nanocompuesto. La cantidad de componente de nano-relleno (B) en nanocompuestos para aplicación de film LDPE de conformidad con el invento es típicamente de 0,3 a 6% en peso para relleno mineral nanodimensionado en forma deshidratada, con respecto al peso total del material nanocompuesto.

Todavía otra modalidad del presente invento es un conducto, obtenido del material nanocompuesto poliolefínico antes citado, comprendiendo así o estando constituido por el citado material. El material poliolefínico utilizado para la producción de materiales de nanocompuesto para el conducto típicamente un homopolímero de polibuteno-1 o copolímeros de butano-1 y por lo menos de una otra alfa-olefina. Cuando el material poliolefínico es un copolímero de butano-1 con etileno, típicamente la cantidad de comonomero de etileno es de 0,3 a 2% en peso, de preferencia entre 0,5 y 1% con respecto al peso del copolímero. La cantidad de componente de relleno de mineral nanodimensionado (B) en nanocompuestos para aplicación a conductos de conformidad con el invento es típicamente de 0,1 a 1,5, de preferencia de 0,2 a 1,2% en peso de relleno de mineral nanodimensionado en forma deshidratada, con respecto al peso total del material nanocompuesto. La mejora de las propiedades físico-mecánicas exhibidas por el nanocompuesto, particularmente la mejora de Módulo Flexural proporciona mejora de resistencia al arrastre y la posibilidad de rebaja del calibre con el uso del material, por ejemplo el espesor del conducto puede reducirse sin comprometer la prestación.

Otra modalidad adicional del presente invento es un film de polietileno o una lámina para blisters termoformados o un artículo moldeado por inyección para copas y aplicaciones de cierres y botellas sopladas.

Los detalles se ofrecen en los ejemplos siguientes, los cuales se ofrecen para ilustración.

Se han utilizado los métodos analíticos siguientes para determinar las propiedades expuestas en la descripción detallada y en los ejemplos.

- Ratio de flujo en fusión (MFR): de conformidad con el método ISO 1133 (230° C, 2,16 kg, para polipropileno) si no se especifica de forma diferente.

- Fraciones solubles e insolubles en xileno a 25°C: se disuelve 2,5 g de polímero en 250 ml de xileno a 135°C bajo agitación. Después de 20 minutos se deja enfriar la solución hasta 25°C, todavía bajo agitación, y luego se deja sedimentar durante 30 minutos. Se filtra el precipitado con papel de filtro, se evapora la solución en flujo de nitrógeno, y el residuo se seca bajo vacío a 80°C hasta que se alcanza peso constante. De este modo se calcula el peso porcentual de polímero soluble e insoluble a temperatura ambiente.

- Módulo elástico flexural: Según ISO 178.

- Densidad: Según ISO 1183

- Temperatura de distorsión de calor (HDT): Según ISO 75.

- Propiedades de tracción (Módulo elástico tensional, resistencia a la rotura, alargamiento de rotura, límite elástico, alargamiento del punto de fluencia): Según ISO 527-1,2.

- Temperatura de cristalización Tc: según ISO 11357, vía DSC (2ª prueba a 20°C/enfriamiento min)

- Título de filamentos: fibras de un largo de 10 cm, se eligen 50 fibras al azar y se pesan. El peso total de dichas 50 fibras, expresado en mg, se multiplica por 2, con lo que se obtiene el título en dtex.

- Tenacidad y alargamiento (con rotura) de filamentos: de una fibra de 500m se corta un segmento de 100 mm de largo. De este segmento las fibras simples que han de probarse se eligen al azar. Cada fibra simple que ha de probarse se fija a las mordazas de un dinamómetro Instron (modelo 1122) y se tensa hasta rotura con una velocidad de tracción de 20 mm/min para alargamientos inferiores al 100% y 50 mm/min para alargamientos superiores al 100%, siendo la distancia inicial entre las mordazas de 20 mm. Se determina la resistencia final (carga a rotura) y el alargamiento de rotura.

La tenacidad se deriva utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Tenacidad} = \text{resistencia final (cN)} / \text{título (dtex)}$$

- Turbidez del film: Según ASTM D-1003.

- Brillo del film: Según ISO 2813.

- Permabilidad del film (ratio de transmisión de gas): Según ASTM D1434- 82(203).

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1(1c)

En una extrusora Buss 70 monotornillo con una relación longitud/diámetro de 17 se preparó una mezcla (partida maestra intercalada) mezclando los componentes siguientes:

1) 95% en peso de una matriz de poliolefina constituida por un homopolímero de propileno isotáctico (MFR 12) producido polimerizando propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, que tiene una solubilidad en xileno a 25°C de alrededor del 3% en peso;

5 2) 2,5% en peso de una organo-hidrotalcita (componente (B) comercializada con la marca PERKALITE F100 por AKZO NOBEL, conteniendo un ácido graso saturado como modificador; y

10 3) 2,5% en peso de un anhídrido maleíco-g-polipropileno (compatibilizador) que tiene 0,7% de anhídrido maleíco injertado sobre el polipropileno.

La extrusión se llevó a cabo adicionando el componente 3 al componente 1 cuando estuvo todavía en estado sólido y el componente (2) a la fusión del componente (1) y (3) en la extrusora bajo las condiciones siguientes:

- 15 - temperatura de extrusión: 220°C;
 - tiempo de residencia en la extrusora: 1,5 min;
 - mezcla de cizalladura: 100 seg⁻¹.

20 El ejemplo comparativo 1 (1c) es el material de referencia (matriz poliolefínica (1)) sin relleno y compatibilizador.

La Tabla 1 expone las cantidades del componente 1 y 2 y del relleno y compatibilizador en los materiales nanocompuestos de poliolefina finales, y las propiedades de los materiales determinadas sobre muestras moldeadas por inyección preparadas de conformidad con ISO 294.

25 Tabla 1

Ejemplos	1C	1
Homopolímero poliolefínico	100	95
-componente (A), % en peso		
Relleno mineral, % en peso- componente (B)		2,5
Compatibilizador, % en peso		2,5
MFR del componente poliolefínico (MFR (1)) dg/min	13	
MFR del material nanocompuesto poliolefínico (MFR (2)), dg/min		10,4
Ratio de MFR (1)/MFR (2)	-	1,25
Propiedades del material nanocompuesto		
Módulo elástico flexural, MPa	1340	1493
Densidad, g/ml	0,905	0,915
Temperatura de distorsión térmica, °C (0,46 N/mm ²)	89	100
Alargamiento de rotura, %	>200	>200
Tc (víaDSC 2ª prueba 20°C/min de enfriamiento)	109	116
Módulos elásticos tensionales, MPa	1335	1520
Límite elástico, MPa	33,2	34,1
Alargamiento del punto de fluencia %	11	9
Límite elástico,MPa	19,3	20,4
Entalla IZOD a 23°C, kJ/m ²	3,3	3,4

· Alargamiento de rotura medido con un dinamómetro que tiene una extensión máxima de 200%.

30 **Ejemplo 2 - 4 y ejemplo comparativo 2 (2c) – fibras**

- Etapa (1): Preparación de la partida maestra

Se utilizó la mezcla preparada en el ejemplo 1 como partida maestra en estos ejemplos.

35 - **Etapa (2) Preparación del material nanocompuesto poliolefínico**

En el mismo tipo de extrusora que el utilizado en el ejemplo (1) se prepararon materiales nanocompuestos poliolefínicos mezclando en cantidades diferentes los componentes siguientes:

40 1) un homopolímero de propileno isotáctico (MFR 28,4) (componente (A)) producido polimerizando propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, que tiene una solubilidad en xileno a 25°C de alrededor del 3% en peso y

que contiene formulación de estabilizador convencional Irganox B215 para fibras comercializadas por CIBA; y

2) la mezcla preparada en el ejemplo 1.

5 La extrusión tuvo lugar bajo las mismas condiciones que para el ejemplo (1).

Preparación de las fibras

10 El material nanocompuesto poliolefínico así obtenido se hiló en una planta piloto Leonard para preparar fibras continuas. El proceso de hilatura se llevó a cabo a una temperatura de 280°C y a un ratio de hilado de 1500 m/min y salida constante de 0,4 gramos/min-orificio. La velocidad de hilatura máxima fue de 3900 m/min.

El ejemplo comparativo 2 (2c) es el material de referencia (componente (A)) sin relleno y compatibilizador procesado como las otras muestras.

15 La tabla 2 expone las cantidades del componente 1 y 2 y del relleno y compatibilizador en los materiales nanocompuestos poliolefínicos finales, y las propiedades de los materiales tal cual y los de fibras producidas con los materiales nanocompuestos poliolefínicos.

20 Tabla 2

Ejemplos	2C	2	3	4
Etapa de proceso (2)				
Homopolímero poliolefínico - componente (A), partes en peso	100	98	96	88
Partida maestra-mezcla del ejemplo 1, partes en peso		2	4	12
Material nanocompuesto poliolefínico final				
Relleno mineral, % en peso		0,05	0,1	0,3
Compatibilizador, % en peso		0,05	0,1	0,3
MFR del componente poliolefínico (A) MFR (1), dg/min	28,4			
MFR de material nanocompuesto poliolefínico (MFR (2)), dg/min		27,4	27,1	26,5
Ratio MFR(1)/MFR(2)	-	1,04	1,05	1,09
Propiedades del material nanocompuesto sobre placas IM				
Módulo elástico flexural, MPa	1360	1410	1450	1540
Densidad, g/ml	0,905	0,906	0,907	0,908
Temperatura de distorsión térmica (0,45 MPa), °C	88	92	97	99
Alargamiento de rotura, %	200	250	310	370
Proceso de hilado				
Temperatura de cabeza °C	280	280	280	280
Ratio de hilatura m/min	1500	1500	1500	1500
Ratio de estirado	1:1,5	1:1,5	1:1,5	1:1,5
Propiedades de las fibras				
Velocidad de hilatura máxima m/min	3900	3900	3900	3900
Título, dtex	2,3	2,2	2,15	2,15
Tenacidad. cN/tex	23	26	25	23
Alargamiento de rotura, %	180	220	215	210

Los valores de relleno mineral, % en peso se calculan con respecto al peso del material monocompuesto final y considerando las fracciones de componente inorgánico mas el orgánico del relleno mineral.

25 **Ejemplo 5-7 y ejemplo comparativo 5(5C) - films BOPP**

- Etapa(1): Preparación de la partida maestra

30 En una extrusora de doble tornillo con una relación longitud/diámetro de 27 se preparó una partida maestra preparada mezclando los componentes siguientes:

1) una matriz poliolefínica constituida por un homopolímero de propileno isotáctico producido polimerizando propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, con una solubilidad en xileno a 25°C de alrededor del 4% en peso y conteniendo una formulación estabilizadora convencional y con un MFR de 1,9 (dg/min);

35 2) una hidrotalcita (componente (B)); y

3) un anhídrido maleico-g-polipropileno (compatibilizador) con 0,7% en peso de anhídrido maleico injertado sobre polipropileno.

5 La partida maestra se preparó con una hidrotalcita comercializada con la marca Perkalite F100 de Akzo (F100).

Las partidas maestras b y c se prepararon con una hidrotalcita comercial diferente comercializada con la marca Perkalite P100S de Akzo (P100S). Perkalite P100S tiene un tratamiento orgánico superior que Perkalite F100. El compatibilizador PP injertado no se adicionó a la partida maestra b.

10

La extrusión de las partidas maestras se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

- temperatura de extrusión: 230°C;
- tiempo de residencia en la extrusora: 2 min;
- mezcla de cizalladura: 130 seg⁻¹.

15

La Tabla 3a expone las cantidades de componentes 1, 2 y 3 en las partidas maestras.

Tabla 3a

20

Partida maestra	a	b	c
Homopolímero poliolefínico, partes en peso	65	75	65
Relleno mineral, % en peso	F100	25	
·componente (B)	P100S		25
Compatibilizador, % en peso	10	0	10

- Etapa (2) Preparación del material nanocompuesto poliolefínico

Después de la preparación de la partida maestra, en el mismo tipo de extrusora que el utilizado en la etapa (1), se preparó un material nanocompuesto poliolefínico mezclando los componentes siguientes:

25

- 1) 90 partes en peso de un homopolímero de propileno isotáctico ((componente (A)) del mismo tipo que el utilizado para la matriz en la partida maestra; y
- 2) 10 partes en peso de la partida maestra previamente preparada.

La extrusión tuvo lugar bajo las mismas condiciones que para la etapa (1).

30

Preparación del film BOPP

El material nanocompuesto poliolefínico así obtenido se moldeó por compresión sobre una máquina CARVER a 200°C para obtener una placa de 1 mm de espesor y 60x60 mm y luego se estiró utilizando máquina TM-Long a una temperatura del horno de 150°C con un ratio de estiraje de 7x7 en ambas direcciones para obtener un film BOPP de 21-23 µm de espesor.

35

El ejemplo comparativo 5(5c) es el material de referencia (componente (A)) sin relleno y compatibilizador procesado como en las otras muestras.

40

La Tabla 3b expone las cantidades de componente 1) y 2) y tipo y cantidad de nano-relleno y compatibilizador en el material nanocompuesto poliolefínico final y las propiedades del film BOPP producido con el material nanocompuesto poliolefínico y material de referencia comparativo.

Tabla 3b

Ejemplos	5c	5	6	7
Etapa de procedimiento (2)				
Homopolímero poliolefínico - componente (A), partes en peso	100	90	90	90
Partida maestra a, partes en peso	-	10		
Partida maestra b, partes en peso	-		10	
Partida maestra c, partes en peso				10
Material nanocompuesto poliolefínico final				
Relleno mineral, % en peso	0	2,5	2,5	2,5
Relleno mineral Tipo	-	F100	P100S	P100S
Compatibilizador, % en peso	0	1	0	1
MFR de homopolímero poliolefínico (1) (MFR (1) dg/min (sobre pella))	1,9			
MFR de material nanocompuesto poliolefínico (MFR (1) dg/min (sobre pella))	-	1,5	1,4	1,6
Ratio MFR (1)/MFR (2) (sobre pella)		1,3	1,4	1,2
Proceso de estiramiento				
Temperatura °C	150	150	150	150
Propiedades del film BOPP				
Espesor, µm	22	22	19	23
Turbidez %	0,6	1,4	0,6	0,6
Brillo 60%	93	91,3	93	93
Módulo elástico tensional, MPa	2370	2470	2500	2200
Alargamiento en rotura, %	27	15	31	33
Propiedades de barrera de gas del film BOPP				
Espesor del film, µm	22	22	19	23
Ratio de transmisión de O ₂ , cc/m ² 24h (T=25°C, RH=0%)	1942	1362	1504	1442
OTR normalizado a 20µ, cc/m ² 24 h	1765	1238	1583	1254
Mejora de barrera vs. Ref.5c %	-	29,9	17,4	29,0

Los valores de relleno mineral, % en peso se calculan con respecto al peso del material nanocompuesto final y considerando las fracciones de componente inorgánico más del orgánico del relleno mineral.

5

Ejemplo 8-10 y ejemplos comparativos 8 y 10 (8c-10c)-Moldeo por inyección

- Etapa (1): Preparación de la partida maestra

10 En una extrusora de doble tornillo con una relación longitud/diámetro de 27 se preparó una partida maestra mezclando los componentes siguientes:

15 1) 52% en peso de una matriz poliolefínica constituida por un homopolímero de propileno isotáctico (MFR 12) producido mediante polimerización de propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, con una solubilidad en xileno a 25°C de alrededor de 3,5% en peso y conteniendo una formulación estabilizadora convencional para moldeo por inyección.

20 2) 20 % en peso de una Hidrotalcita comercializada con la marca Pural MG 63 HT por Sasol (MG63HT), conteniendo 2% en peso de componente orgánico (ácido graso carboxílico); y

3) 28% en peso de un anhídrido maleico-g-polipropileno que tiene 0,7% en peso de anhídrido maleico injertado sobre el polipropileno.

La extrusión se llevó a cabo bajo las mismas condiciones del ejemplo 1:

25 - temperatura de extrusión: 230°C;
- tiempo de residencia en la extrusora: 1,5 min;
- mezcla por cizalladura: 100 seg-1.

30 - Etapa (2) preparación del material nanocompuesto poliolefínico

Después de la preparación de la partida maestra en el mismo tipo de extrusora que la utilizada en la etapa de proceso (1) se preparó un material nanocompuesto poliolefínico mezclando los componentes siguientes:

35 1) 95% en peso del mismo homopolímero de propileno isotáctico (MFR 12) utilizado en la etapa (1) producido mediante polimerización de propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, con una solubilidad en xileno a

25°C de alrededor de 3,5% en peso y conteniendo una formulación estabilizadora convencional para moldeo por inyección (componente (A))

2) 5% en peso de la partida maestra preparada previamente en la etapa (1) de este ejemplo.

- 5 La extrusión tuvo lugar bajo las mismas condiciones que para la etapa (1).
El ejemplo comparativo 8(8c) es el material de referencia (componente (A)) sin relleno y compatibilizador procesado como en los otros ejemplos.
- 10 El ejemplo comparativo 10 (10C) se prepara para comparación utilizando un nano-relleno diferente Cloisite 15A de Southern Clay Products (C15A), conteniendo 43% en peso de componente orgánico (sal de amonio orgánica). La muestra se preparó con el mismo procedimiento del Ejemplo 10 y cantidades de rellenos y compatibilizadores como se resume en la Tabla 4;
- 15 La Tabla 4 expone las cantidades de relleno y compatibilizador en el material nanocompuesto poliolefínico final para los ejemplos 8-10 y ejemplo comparativo 8c y 10c junto con las propiedades medidas sobre placas moldeadas por inyección (preparadas de conformidad con ISO 294).

Tabla 4

Ejemplos	8c	8	9	10	10c
Etapa de procedimiento (2)					
Homopolímero poliolefínico - componente (A), partes en peso	100	95	85	75	75
Partida maestra, partes en peso	0	5	15	25	25
Material nanocompuesto poliolefínico final					
Tipo de relleno mineral	-	MG63HT	MG63HT	MG63HT	C15A
Relleno mineral, % en peso	0	1	3	5	5
Compatibilizador, % en peso		1,4	4,2	7	7
MFR del componente poliolefínico (A) MFR (1) dg/min (sobre pellas)	11,5				
MFR del material nanocompuesto poliolefínico MFR (2) dg/min (sobre pellas)		10,0	9,8	9,6	7,2
Ratio MFR (1)/MFR (2) (sobre pellas)		1,15	1,17	1,20	1,60
Caracterización de muestras moldeadas por inyección (placas preparadas de conformidad con ISO 294)					
Módulo flexural, MPa	1410	1729	1705	1671	2064
Límite elástico, MPa	33,3	34,9	34,4	34,0	33,9
Alargamiento del punto de fluencia, %	11,0	7,6	9,4	9,6	8,4
Resistencia a la rotura, MPa	>24	20,6	>24	>24	18,6
Alargamiento de rotura, %	>250	180	>250	>250	59
H.D.T. 0,46 N/mm ² , °C	90,5	110,1	111,9	112,4	108,5
Entalla IZOD, 23°C, kJ/m ²	3,4	3,7	3,6	3,6	3,4

- 20 Los valores de relleno mineral, % en peso se calculan con respecto al peso del material nanocompuesto final y considerando las fracciones de componente inorgánico mas el orgánico del relleno mineral

Ejemplo 11 y ejemplos comparativos 11b,11c - Moldeo por inyección

- 25 - Procedimiento de una etapa:

En una extrusora de doble tornillo con una relación longitud/diámetro de 27 se preparó un materil nanocompuesto (ejemplo 11, Tabla 5) mezclando los componentes siguientes:

- 30 1) 88 partes en peso de un homopolímero de propileno isotáctico (MFR 12) (componente A)) producido polimerizando propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta, con una solubilidad en xileno a 25°C de alrededor d 3,5% en peso y conteniendo una formulación estabilizadora convencional para moldeo por inyección.
- 35 2) 5% en peso de una hidrotalcita comercializada con la marca Pural MG 61 HT MC de Sasol, conteniendo 15% en peso de componente orgánico (ácido esteárico); y
- 3) 7% en peso de un copolímero de etileno con ácido acrílico y compatibilizador de butil acrilato (EBA), que tiene 4% en peso de ácido acrílico y 7% en peso de butil acrilato copolimerizado con polietileno.

- 40 La extrusión se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

- temperatura de extrusión: 240°C

- tiempo de residencia en la extrusora: 2 min;
- mezclado por cizalladura: 150 seg⁻¹.

5 Se prepararon los ejemplos de referencia 11b y 11c con el mismo procedimiento y cantidad de rellenos y compatibilizador especificado en la tabla 5.

Ejemplo 12 y ejemplo comparativo 12c

10 Se preparó el ejemplo 12 con el mismo procedimiento del ejemplo 11 utilizando hidrotalcita Perkalite P100S de Akzo (PS100) como nano-relleno.

15 Se prepara el ejemplo 12 (12c) comparativo para comparación utilizando un nano-relleno diferente: Cloisite 15A de Southern Clay Products (C15A), conteniendo 43% en peso de componente orgánico (sal de amonio orgánica). La muestra se preparó con el mismo procedimiento del ejemplo 12 y cantidades de rellenos y compatibilizadores como se resumen en la Tabla 5.

20 La Tabla 5 expone las cantidades de relleno y compatibilizador en el material nanocompuesto poliolefínico final para los ejemplos 11-12 y ejemplos comparativos 11b, 11c y 12c junto con las propiedades medidas sobre placas moldeadas por inyección (preparado según ISO 294).

Tabla 5

Ejemplos	11b	11c	11	12	12c
Material nanocompuesto poliolefínico final					
Homopolímero poliolefínico - componente (A), partes en peso	100	93	88	88	88
Tipo de relleno mineral	-	-	MG61 HTMC	P100S	C15A
Relleno mineral, % en peso	0	0	5	5	5
Compatibilizador, % en peso	0	7	7	7	7
MFR del componente poliolefínico (A) (MFR (1)) dg/min (sobre pellas)	12	12	12	12	12
MFR del material nanocompuesto poliolefínico (MFR (2)) dg/min (sobre pellas)		13	10	9,2	7,5
Ratio MFR (1)/MFR (2) (sobre pellas)		0,92	1,2	1,3	1,6
Caracterización de muestras moldeadas por inyección					
Módulo elástico flexural, MPa	1350	1414	1634	1640	1948
Límite elástico, MPa	33,1	34,1	35,1	34,5	37,7
Alargamiento del punto de fluencia, %	11,1	9,7	8,6	8,0	8,3
Resistencia a la rotura, MPa	21,2	21,2	26,5	39,1	28,4
Alargamiento de rotura, %	750	825	62	64	26
H.D.T. 0,46 N/mm ² , °C	92	92	111	110	106
Tc (via DSC 2ª prueba 20°C/ min enfriamiento)	107	108	121	120	110

Los valores de relleno mineral, % en peso se calculan con respecto al peso del material nanocompuesto final y considerando las fracciones de componente inorgánico mas el orgánico del relleno mineral.

25 **Ejemplo 13 y ejemplo comparativo 13(13c) - Film LDPE**

- Procedimiento de una etapa:

30 En una extrusora de doble tornillo con una relación longitud/diámetro de 27 se preparó un material nanocompuesto mezclando los componentes siguientes:

35 1) 98,9% en peso de una matriz poliolefínica constituida por un PE de baja densidad (LDPE) producido con proceso de reactor tubular de alta presión (tecnología de proceso T Lupotech) descrito en la patente nº EP449092 o EP121756, que tiene una densidad de 0,930 g/cm³ (ISO 183) y un MFR 0,55 (190°C/2,16 kg, ISO 1133).

2) 0,5% en peso de una organoarcilla comercializada con la marca hidrotalcite Perkalite F100 de Akzo; y

40 3) 0,5 % en peso de un copolímero EVA de etileno con acetato de vinilo que tiene 12% en peso de vinil acetato copolimerizado con polietileno y MFR/E 2,5 (190°C, 2,16 Kg) y densidad de 0,930 g/cm³ (comercializado bajo el nombre Elvax 3130 de Du Pont).

4) 0,1 de Irganox B215 como estabilizador convencional.

La extrusión se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

- temperatura de extrusión: 200°C;

- tiempo de residencia en la extrusora: 2 min;
- mezcla por cizalladura: 150 seg⁻¹.

El ejemplo comparativo 13 (13c) es el material de referencia (LDPE) sin relleno y compatibilizador procesado como las otras muestras con un estabilizador convencional.

5

Ejemplo 14-16 - Film de LDPE

Se repitió el ejemplo 13 a excepción de que las cantidades de hidrotalcita y EVA se cambiaron como se expone en la Tabla 6.

10

Preparación de los films de LDPE

El material nanocompuesto poliolefínico así obtenido en los ejemplos 13-16 y comparativo 13c, se procesaron con una extrusora monotornillo de 55m de ancho y con una relación longitud/diámetro (L/D) de 30. La máquina se dispuso para obtener un film por soplado de 500 µm de espesor a una temperatura de fusión de la máquina de 220°C y un ratio de soplado de 1:3 con temperatura del aire de 22°C.

15

La Tabla 6 expone las cantidades de componente 1) y 2) 2) en el material nanocompuesto poliolefínico final y las propiedades del film producido con el material nanocompuesto poliolefínico para los ejemplos 13-16 y material de referencia comparativo del ejemplo 13c junto con las propiedades medidas sobre placas moldeadas por inyección (preparadas según ISO 294) y propiedades de los films de LDPE finales.

20

Tabla 6

Ejemplos	13c	13	14	15	16
Procedimiento de una etapa					
Polietileno de baja densidad	99,9	98,9	97,9	92,9	89,9
Componente (A), partes en peso					
Relleno mineral, % en peso	0	0,5	1,0	3,5	5,0
Compatibilizador, EVA, % en peso	0	0,5	1,0	3,5	5,0
Irganox B215, % en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MFR de componente poliolefínico (A) (MFR 1)) dg/min (sobre pellas	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
MFR de material nanocompuesto poliolefínico (MFR 2)) dg/min (sobre pellas		0,51	0,51	0,53	0,54
Ratio MFR (1)/MFR (2) (sobre pellas)		1,08	1,08	1,04	1,02
Caracterización de muestras moldeadas por compresión					
Módulo de tracción a 23°C, MPa	365	375	400	410	422
Módulo de tracción a 60°C, MPa	152	156	157	160	163
Límite elástico, MPa	13,3	12,9	13,7	13,5	12,1
Alargamiento del punto de fluencia, %	12,3	12,8	12,7	11,7	11
Resistencia a la rotura, MPa	13,6	10,7	11,3	11,0	12,0
Alargamiento de rotura, %	510	460	485	26	10
Muesca Charpy 23°C, kJ/m ²	76	59	17	10	8
Muesca Charpy -20°C, kJ/m ²	8,3	6,3	4,6	4,2	3,5
Temperatura de fusión vía DSC, °C	117,1	117,3	117,6	117,7	118,0
Te - Temp. de cristalización vía DSC, °C	102,0	103,3	103,5	103,5	104,3
Propiedades de barrera de gas del film					
Ratio de transmisión de O ₂ sobre film de 500 µm, (T=25°C, RH=0%)cc/m ² -día	235	223	217	214	210
Mejora de barrera vs. Ref.13c, %	-	5,1	7,7	8,9	10,6

Los valores de relleno mineral, % en peso se calculan con respecto al peso del material nanocompuesto final y considerando las fracciones de componente inorgánico mas el orgánico del relleno mineral.

25

Ejemplo 17 y ejemplo comparativo 17c – Conductos

- Procedimiento de una etapa

30

En una extrusora Buss 70 monotornillo con una relación longitud/diámetro de 17 se preparó un material nanocompuesto mezclando los componentes siguientes:

1)99,35% en peso de una matriz poliolefínica constituida por un Polibuteno (PB-1) producido mediante proceso de solución de monómero líquido (tecnología de solución en masa) descrito en la Patente internacional WO2004/000895, con una densidad 0,914 g/cm³ (ISO 1183) y un MFR 0,4 (190°C/2,16 kg, ISO 1133), comúnmente utilizado para aplicaciones de conductos.

35

2) 0,25% en peso de una organoarcilla comercializada con la marca hidrotalcita Perkalite F100 de Akzo; y

3) 25% en peso de un anhídrido maleico-g-polipropileno (compatibilizador) que tiene 0,7% en peso de anhídrido maleico injertado sobre polipropileno y MFR/L 120 (230°C, 2,16 kg) densidad 0,9300 g/cm³ (comercializado con el nombre Polybond 3200 por Crompton).

4) 0,15 de Irganox B215 como estabilizador convencional.

La extrusión se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

- temperatura de extrusión: 230°C;
- tiempo de residencia en la extrusora: 90 seg.
- mezcla por cizalladura: 130 seg⁻¹.

15 El ejemplo comparativo 17c es el material de referencia (1) sin relleno y compatibilizador procesado como las otras muestras con un estabilizador convencional B215.

Ejemplo 18-19-20-PB-1 Conductos

20 Se repitió el ejemplo 17 a excepción de que las cantidades de hidrotalcita y MA-g-PP se cambiaron como se expone en la Tabla 7

El ejemplo 20 es equivalente al 18 sin compatibilizador.

Tabla 7

Ejemplos	17c	17	18	19	20
Procedimiento de una etapa					
Polímero de polibuteno - componente (A), partes en peso	100	95	85	75	75
Tipo de relleno mineral	-	F-100	F-100	F-100	F-100
Relleno mineral, % en peso	0	0,25	0,5	1,0	0,5
Compatibilizador, % en peso	-	0,25	0,5	1,0	0
MFR del componente poliolefínico (A) (MFR (1)) dg/min (sobre pellas) (*)	0,42				
MFR del material nanocompuesto poliolefínico (MFR (2)) dg/min (sobre pellas) (*)		0,35	0,32	0,28	0,45
Ratio MFR (1)/MFR (2) (sobre pellas)		1,2	1,3	1,5	0,93
Caracterización de muestras moldeadas por compresión					
Módulo flexural, MPa	364	433	441	470	376
Resistencia a la rotura, MPa	34	35	36	37	33
Alargamiento del punto de fluencia, %	318	330	345	350	320
H.D.T. 0,46 N/mm ² , °C	91	101	105	111	94

25 (*) MFR.190°C, 2,16 KG

Ejemplo 21

- Etapa (1): Preparación de la partida maestra

30 En una Buss 70 monotornillo, de 70 mm de diámetro, relación longitud/diámetro L/D=17, se preparó una partida maestra mezclando los componentes siguientes:

1) 95% en peso de una matriz poliolefínica constituida por un homopolímero de polibuteno (MFR 4, medido a 190°C, 2,16 Kg) con una temperatura de fusión de 127°C, producida polimerizando buteno-1 en presencia de un catalizador Ziegler-Natta y conteniendo una formulación estabilizadora convencional para fibras; y

2) 5% en peso de una organo-hidrotalcita (componente (B)) comercializada con la marca Perk aline F100 por AKZO NOBEL, conteniendo un ácido graso saturado como modificador; y

3) 5% en peso de un anhídrido maleico-g-polipropileno (uno apropiado se comercializa con la marca Polybond 3200, por Chemtura) que tiene 0,7% de anhídrido maleico injertado sobre el polipropileno.

- Etapa (2) Preparación del material nanocompuesto poliolefínico

45 Después de la preparación de la partida maestra, en una extrusora de doble tornillo que tiene un diámetro de tornillo de 27 mm y una relación longitud/diámetro de 40 se preparó un material nanocompuesto poliolefínico mezclando los componentes siguientes:

1) 94 partes en peso de un homopolímero de propileno isotáctico (MFR 25,8) que tiene una solubilidad en xileno a 25°C de alrededor de 3,9% en peso, producido polimerizando propileno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta;

2) 6 partes en peso de la partida maestra previamente preparada.

5

La extrusión se llevó a cabo en la etapa (1) y (2) bajo las condiciones siguientes:

- temperatura de extrusión: 180°C;
- tiempo de residencia en la extrusora: 1,5 min;
- mezclado por cizalladura medio: 100 seg⁻¹.

10

Preparación de las fibras

Se hiló el material nanocompuesto poliolefínico así obtenido en una planta piloto Leonard para preparar fibras continuas. El proceso de hilatura se llevó a cabo a una temperatura de fusión medida de 263°C (temperaturas de 255-260°C establecidas desde la tolva de la extrusora a la cabeza) y a un ratio de hilatura de 2700 m/min y rendimiento constante de 0,6 g/min-orificio.

15

Ejemplo comparativo 21 (21c) y ejemplo de referencia 21 (21r)

El ejemplo comparativo 21 (21c) es el homopolímero de propileno isotáctico (MFR 25,8) hilado tal cual sin adición de partida maestra.

20

El ejemplo de referencia 21 (21r) se prepara mezclando:

- 94 partes en peso del homopolímero de propileno isotáctico (MFR 25,8) con
- 6 partes en peso de homopolímero de polibuteno (MFR 4, medido a 190°C, 2,16 kg) utilizado para la preparación de la partida maestra.

25

La Tabla 8 expone las cantidades de relleno y compatibilizador en los materiales de poliolefina finales, las condiciones del proceso de hilatura, las propiedades del material tal cual y las que tienen las fibras producidas con el material poliolefínico.

30 Tabla 8

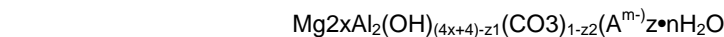
Ejemplos	21c	21	21r
Etapa de proceso(2)			
Homopolímero poliolefínico (MFR 25,8), partes en peso	100	94	94
Homopolímero de polibuteno (MFR 4, a 190/2,16) partes en peso	0	0	6
Partida maestra, partes en peso	0	6	0
Material nanocompuesto poliolefínico final			
Relleno mineral, % en peso	0	0,3	0
Compatibilizador, % en peso	0	0,3	0
Proceso de hilado			
Temperatura de cabeza °C	260	260	260
Ratio de hilatura m/min	2700	2700	2700
Propiedades del material tal cual			
MFR del componente poliolefínico (A) (MFR(1)) dg/min (sobre fibras)	31,4		
MFR del material nanocompuesto poliolefínico (MFR (2)), dg/min (sobre fibras)	31,4	23,4	28,1
Ratio de MFR (1)/MFR(2) (sobre fibras)	1	1,34	1,12
Velocidad de hilatura máxima m/min	4500	4500	4500
Título, dtex	2,25	2,25	2,20
Tenacidad, cH/tex	20,6	24,4	19,9
Alargamiento de rotura, %	160	215	150

REIVINDICACIONES

1. Material nanocompuesto poliolefínico que comprende los componentes siguientes:

- 5 (A) una resina poliolefínica cristalina o semi-cristalina elegida entre polímero de propileno; polímeros de polietileno y polibuteno-1; y
 (B) un relleno mineral nanodimensionado que comprende o está constituido sustancialmente por una hidrotalcita, en donde la cantidad de la hidrotalcita se encuentra entre 0,02 y 6 partes en peso por 100 partes en peso del material nanocompuesto, y la relación MFR(1)/MFR(2) del valor del índice de flujo en fusión MFR (1) del componente (A) frente al valor del índice de fluidez en fusión MFR (2) del material nanocompuesto poliolefínico es de por lo menos 1,02,
 10 caracterizado porque

- dicho material nanocompuesto poliolefínico incluye un compatibilizador, y
 15 - la dispersión del relleno mineral y compatibilizador en la resina poliolefínica se produce a índices de mezcla de cizalladura de 30 a 300 seg^{-1} ,
 - el relleno mineral nanodimensionado es una hidrotalcita de la fórmula



en donde: $x > 0$ y " $(z)(m)=z1+2z2$ " y $n > 0$ y A= un anión orgánico que tiene un valencia de m elegida de las bases conjugadas de ácidos orgánicos.

2. Un material nanocompuesto poliolefínico de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (A), o sea la matriz de resina poliolefínica de partida, es un polímero de propileno que tiene valor del índice de flujo en fusión entre 1 y 50 g/10 min medido de conformidad con el método ISO 1153 a 230°C, 2,16 kg.

3. Un material nanocompuesto poliolefínico de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (A) es un polímero de polietileno que tiene valor del índice de flujo en fusión de 0,1 a 10 g/10 min medido de conformidad con el método ISO 1133 a 190°C, 2,16 kg.

4. Un material nanocompuesto poliolefínico de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (A) es un polímero de polibuteno-1 que tiene un valor del índice de flujo en fusión entre 0,2 y 50 g/10 min medido según el método ISO 1133 a 190°C, 2,16 kg.

5. Un material nanocompuesto poliolefínico de conformidad con la reivindicación 1, en donde el compatibilizador es una poliolefina elegida del grupo constituido por copolímeros que comprenden monómeros polares y poliolefinas injertadas con agentes de injerto que comprenden grupos polares.

6. Un procedimiento para la preparación de material de conformidad con la reivindicación 1, que comprende mezclar en fusión el componente de resina poliolefínica (A), la hidrotalcita (B) y el compatibilizador a índices de mezcla por cizalladura de 30 a 300 seg^{-1} ; que comprende una etapa de adición del relleno mineral sin diluir (B) directamente al componente de resina poliolefínica fundido (A) en presencia del compatibilizador.

7. Un procedimiento para la preparación del material de conformidad con la reivindicación 1, que comprende mezclar en fusión el componente de resina poliolefínica (A), la hidrotalcita (B) y el compatibilizador a índices de mezcla de cizalladura de 30 a 300 seg^{-1} ; que comprende las etapas siguientes:

- 1) preparación de una partida maestra intercalada mezclando una resina poliolefínica (A'), en donde el componente (A') puede ser igual que el componente de resina poliolefínico (A) o diferente, con el citado relleno mineral (B) en presencia de un compatibilizador; y
 2) mezclar la partida maestra intercalada preparada en la etapa (1) con el componente de resina poliolefínica (A).

8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, en donde la resina poliolefínica (A'), utilizada en la etapa 1 para la preparación de la partida maestra intercalada, es un homopolímero de buteno-1 o copolímero de buteno-1 con por lo menos otra alfa-olefina.

9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, en donde dicho relleno mineral (B) se adiciona en la etapa 1 a la resina de poliolefina cuando está en estado fundido.

10. Fibras que comprenden el material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.

11. Tejido sin tejer que comprende las fibras de la reivindicación 10.

12. Films que comprenden el material nanocompuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3.

13. Artículos moldeados por inyección que comprenden el material nanocompuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.

5 14. Conductos que comprenden el material nanocompuesto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4.