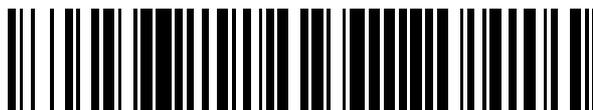


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 517**

51 Int. Cl.:

**C08F 255/02** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08L 51/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2007 E 07825319 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2074156**

54 Título: **Compatibilizantes para producir nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones poliméricas y proceso para su obtención**

30 Prioridad:

**11.10.2006 CL 27292006**

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

**12.02.2014**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CHILE (100.0%)  
ALAMEDA LIBERTADOR BERNARDO O'HIGGINS  
1858 SANTIAGO, CL**

72 Inventor/es:

**YAZDANI-PEDRAM, MEHRDAD;  
QUIJADA ABARCA, RAUL;  
TORO ESTAY, PATRICIO y  
MONCADA ACEVEDO, EDWIN ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 442 517 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

Compatibilizantes para producir nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones poliméricas y proceso para su obtención.

Objeto de la invención

- 5 La presente invención comprende nuevos compatibilizantes para usar en la obtención de materiales denominados nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones poliméricas de poliolefinas e incluye el proceso para obtener estos compatibilizantes. Dichos compatibilizantes se obtienen a partir de los compuestos orgánicos que son los monómeros ácido itacónico (AIT) o su derivado monooctadecilitaconato (MODIT). Los compatibilizantes son poliolefinas injertadas con estos monómeros, que se caracterizan por tener grupos funcionales de carácter hidrófilo y su esqueleto polimérico de carácter hidrófobo. Los compatibilizantes de esta invención se caracterizan por poseer grados de injerto de estos monómeros en forma controlada y podrán ser utilizados óptimamente de acuerdo con su aplicación. Por ejemplo, los compatibilizantes de esta invención permiten dispersar arcillas modificadas en matrices poliolefinicas para formar nanocompuestos de arcillas, como también preparar microcompuestos facilitando la dispersión de micropartículas polares en las poliolefinas y también producir combinaciones de poliolefinas y elastómeros mejorando la interacción entre poliolefinas y elastómeros. Con la presente invención pueden obtenerse nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones de poliolefinas que se caracterizan por un comportamiento mecánico y térmico mejorado respecto a los nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones de poliolefinas que utilizan compatibilizantes como poliolefina injertada con anhídrido maleico. Los nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones obtenidos de esta invención se podrán utilizar en todas las áreas y en aplicaciones que se requieran tales como en el área automotriz, electrónica, envasado, textiles y construcción entre otras áreas.

Campo técnico

- Con las poliolefinas como polietileno y polipropileno se pueden fabricar diversos productos terminales moldeados, inyectados, tubos, películas delgadas y fibras que poseen excelentes propiedades químicas, físicas y mecánicas. Estas poliolefinas, sin embargo, poseen desventajas que restringen considerablemente sus aplicaciones. Por ejemplo, una poliolefina, si se utiliza como un plástico estructural, puede ser inadecuada para ese propósito debido a su insuficiente resistencia mecánica, estabilidad dimensional y resistencia a los cambios de temperatura. Con la finalidad de reforzar estas propiedades, la incorporación de materiales de refuerzo como la fibra de vidrio o un refuerzo inorgánico en la poliolefina se pueden mejorar dichas propiedades. Este procedimiento, sin embargo, es insuficiente para proporcionar reforzamiento eficaz puesto que la adhesión entre el refuerzo y la poliolefina es escasa. Por ese motivo, existen procedimientos alternativos que se han implementado para reforzamiento de poliolefinas, como por ejemplo, el uso de co-polímeros de bloque o co-polímeros de injerto que contiene un grupos polares como compatibilizante, que se aplican para mejorar la adhesión del refuerzo con la poliolefina, mejorando así sus propiedades mecánicas.
- Los materiales de compuestos orgánicos e inorgánicos, de polímeros y refuerzos inorgánicos de tamaño nanométrico son materiales innovadores y son actualmente investigados y desarrollados. Tales materiales o compuestos poseen doble fase donde al menos una de ellas es dispersa en un estado nanométrico o micrométrico. La compatibilidad entre las dos fases, por ejemplo, arcilla y polímero, es siempre esencial para una buena dispersión. En el caso de las arcillas laminares silíceas que son hidrófilas e inmiscibles con compuestos orgánicos, el espacio entre láminas se modifica cuando se intercala con un compuesto orgánico como una sal de un amonio cuaternario como agente de intercalación. En principio el espacio entre láminas aumenta por los agentes de intercalación y se requiere que sea suficientemente amplio para facilitar la entrada de moléculas de polímero para obtener un material compuesto intercalado y/o exfoliado. En el caso de la exfoliación la distancia entre láminas desaparece y las láminas de la arcilla se encuentran dispersas aleatoriamente en la matriz polimérica.
- Los agentes de intercalación comerciales como las aminas alifáticas protonadas son apropiados para las arcillas tipo esmectita como montmorillonita, hectorita y saponita, que pueden dispersarse en diversas matrices poliméricas y obtener un nanomaterial compuesto o nanocompuesto. Tales tipos de agentes de intercalación pueden aumentar el carácter hidrófobo así como la distancia interlamina de la arcilla del orden de 13 a 18 Å. De esta manera, es posible obtener un compuesto en base a una matriz polimérica y la arcilla que se encuentra con un cierto grado de dispersión, intercalada, floculada y/o parcial o totalmente exfoliada.
- La patente japonesa N° 8-22946 aplica el primer nanocompuesto comercial inorgánico/polímero orgánico. Este nanocompuesto se produce dispersando montmorillonita intercalada con un ácido amino-carboxílico ( $H_3N^+(CH_2)_{11}COO^-$ ) en poli ( $\epsilon$ -caprolactama) o Nylon 6. Para el caso de polímeros no polares como el polietileno y polipropileno compuestos como el ácido amino-carboxílico no permite la dispersión de las arcillas que son hidrófilas en estos polímeros. Además, se han reportado otros agentes de intercalación para arcillas que permiten aumentar su distancia interlamina. Sin embargo, estos agentes no modifican suficientemente la polaridad de las arcillas. Así el

principal problema será la pérdida de compatibilidad entre la arcilla hidrófila y el polímero orgánico apolar hidrófobo.

Técnica anterior

5 El polipropileno (PP) ha sido reconocido como uno de los termoplásticos de mayor uso en los últimos años debido a su alta disponibilidad en el mercado, su amplio intervalo de propiedades y su bajo costo. A pesar de todas esas ventajas el PP presenta algunas deficiencias para determinadas aplicaciones. Por ejemplo, su baja resistencia al impacto a bajas temperaturas. Para superar estas deficiencias, uno de los métodos alternativos es preparar compuestos mezclando el polímero con refuerzos de tamaño micro- y/o nanométrico. El desafío para lograr buen resultado usando este método alternativo está dirigido hacia la optimización de la adhesión del material de refuerzo con la matriz polimérica, lo que se traduce en el aumento del grado de dispersión y la reducción del tamaño del refuerzo así como el aumento de interacción interfacial entre los componentes de la mezcla.

10 Los refuerzos a base de partículas sean estos del intervalo micrométrico o nanométrico se caracterizan por su diferente grado de la relación superficie a volumen. La optimización de esta relación es un parámetro relevante cuando se usan estas partículas como agentes de refuerzo para polímeros. Algunos ejemplos son los estudios en el sistema SiO<sub>2</sub>/PP compuestos con micro o nanopartículas de SiO<sub>2</sub> donde se obtiene alguna pequeña mejora de las propiedades mecánicas tales como la resistencia al impacto y de tensión así como el alargamiento en el punto de rotura. Sin embargo, el uso de PP injertado con grupos de anhídrido maleico como compatibilizante permitió la eliminación de aglomerados de sílice en el compuesto y por ende mejoró sus propiedades mecánicas y la interfase partícula-matriz PP.

15 Por otro lado, la investigación de materiales poliméricos con nuevos perfiles de propiedades ha estimulado el interés en combinaciones poliméricas y procesos reactivos. En los últimos años se han desarrollado en el mercado muchas nuevas combinaciones. Aunque algunas de estas son mezclas homogéneas de polímeros, la mayoría de las combinaciones comerciales están compuestas de polímeros inmiscibles y contienen dos o más fases poliméricas. Esto se debe a una pobre interacción polímero-polímero. La compatibilidad, las propiedades mecánicas y térmicas de las combinaciones poliméricas dependen de la existencia de una fuerte adhesión interfacial, así como de su composición y de su morfología, y estas propiedades pueden mejorarse drásticamente añadiendo un compatibilizante adecuado, por ende son incompatibles, por ejemplo, poseen resistencia de tensión e impacto baja. Un compatibilizante eficaz se obtiene injertando, por ejemplo, un compuesto que contenga grupos carboxilo. En estos casos, las variables a considerar son concentración de compatibilizante, estrategias de mezclado en la morfología de las combinaciones, así como el efecto de su morfología en las propiedades mecánicas y el comportamiento de cristalización.

20 Entre los compuestos más recurrentes como materias primas para obtener compatibilizantes poliolefinicos y polares se encuentran los monómeros de carácter hidrófilo y en particular los compuestos orgánicos mono-, bi- o poli-carboxílicos, además del ya mencionado el anhídrido maleico, entre otros. El ácido itacónico (AIT) es por ende un compuesto orgánico polar y que ha sido utilizado como aditivo en combinación junto a otros compuestos orgánicos similares en formulaciones de materiales. Sin embargo, los autores de esta invención sólo han reportado en la literatura científica el injerto específico de AIT a una poliolefina en solución, es decir, mediante el uso de disolventes aromáticos. Así se obtiene un bajo grado de injerto de AIT a la poliolefina y una extensa degradación de la poliolefina. Junto a esto se requiere un uso excesivo de disolvente aromático de alto costo y nocivo. Pesetskii y colaboradores (J. Appl. Polym. Sci., 86, 64-72 :2002) han informado sobre el injerto de AIT y glicidilmetacrilato en PP obteniendo menores grados de injerto empleando un proceso más complejo y sin informar la reproducibilidad de los porcentajes de injerto obtenido. Además concluyeron que independiente del tipo de peróxido o monómero utilizado en las reacciones de injerto, ocurre una degradación importante de la poliolefina aún a bajas concentración del peróxido detectada por el aumento significativo del índice de fluidez del PP.

35 El documento EP 0370736 proporciona un polipropileno injertado en estado fundido con 0,01 a 0,5 % de al menos uno de al menos un ácido alfa, beta-insaturado carboxílico (reivindicación 1 y página 4, líneas 4 a 6), en el que el ácido itacónico es uno de los monómeros mencionado entre los monómeros a injertar en el polipropileno (página 3, línea 58). Sin embargo, dicho documento no describe o sugiere una variación del índice de fluidez de menos del 30 % para cualquier grado de injerto y un compatibilizante que comprende grupos funcionales de ácido carboxílico libre o grupos funcionales carbonil anhídrido que proporcionan una mayor capacidad de interacción con otros grupos polares, tales como materiales de relleno inorgánicos como para la obtención de microcompuestos poliméricos, nanocompuestos, y perlas poliméricas como en la presente invención.

40 El AIT o MODIT en esta invención han sido injertados en forma controlada en poliolefinas para la elaboración de compatibilizantes y además se restringe el grado de degradación del polímero inicial. El uso de los compatibilizantes obtenidos en la presente invención en la elaboración de compuestos y combinaciones de poliolefinas comprende, por una parte, un procedimiento nuevo y alternativo, y por otra parte, se utiliza solo y sin considerar tratamientos previos o mezclas con otros compuestos orgánicos similares.

Sumario

5 La presente invención se refiere a compatibilizantes provenientes de la reacción de injerto en estado fundido de compuestos orgánicos como son los monómeros de ácido itacónico y/o su derivado mono-octadecilitaconato en poliolefinas, caracterizados por tener diferentes grados de injerto de estos monómeros en la poliolefina. También se refiere a procesos para: de esta invención (poliolefinas injertadas con monómeros de grado de injerto controlado) con un comportamiento mecánico y térmico mejorado respecto a los nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones de poliolefinas que utilizan compuestos orgánicos y compatibilizantes como las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico entre otros.

Para una mejor comprensión de la invención, se definen los siguientes términos como:

10 1. compatibilizante: compuesto orgánico que permite que dos o más sustancias químicas distintas como por ejemplo un polímero y partículas micro o manométricas se mezclen sin separación.

2. material compuesto: material formado por más de un componente tal como, por ejemplo, un polímero y otra clase de material tal como partículas.

15 3. nanocompuesto: material formado mediante un componente con partículas de tamaño nanométrico en un componente macroscópico como una matriz polimérica.

4. microcompuesto: material formado mediante un componente con partículas de tamaño micrométrico en un componente macroscópico como una matriz polimérica.

5. poliolefina: compuestos basados en homopolímeros de etileno y propileno así como copolímeros de estos homopolímeros con alfa olefinas

20 6. combinación: mezcla homogénea macroscópica de dos o más polímeros diferentes.

7. mezcla madre: material formado por un polímero y un aditivo en forma de partículas y cuya composición en el aditivo es alta. Así este material es una base para obtener otros materiales de más baja composición en el mismo aditivo. Esto es, por ejemplo, una mezcla madre de polímero y partículas de arcilla para obtener un nanocompuesto de polímero y arcilla.

25 8. polidispersidad: indicación del grado de variación o amplitud de una curva Gaussiana que representa los pesos moleculares de un polímero.

9. elastómero: se usa a menudo intercambiamente con el término caucho. Elastómero viene de dos términos, elástico (describiendo la habilidad de un material de volver a su forma original cuando una carga está alejada) y mero (de polímero, en el que el poli significa muchos y el mero significa partes).

30 Descripción detallada de la invención

Específicamente, esta invención trata de compatibilizantes, como por ejemplo, poliolefina injertada con el monómero ácido itacónico (AIT) o su derivado el mono-octadecilitaconato (MODIT). Estos compatibilizantes se caracterizan particularmente por tener un grado de injerto controlado de monómero y reproducible.

35 La invención también se refiere al uso de estos compatibilizantes para obtener nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones de poliolefinas y describe además un procedimiento para obtenerlos.

Los compatibilizantes se producen mediante un procedimiento a partir de la reacción de injerto de los monómeros a una poliolefina mediante el mezclado en estado fundido y uso de iniciadores y antioxidantes.

40 Además, el proceso para obtener los nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones de poliolefinas utilizando los compatibilizantes desarrollados en esta invención comprende la dosificación secuencial y mezclado de los componentes del nanocompuesto o microcompuesto o combinación, esto es, i) poliolefinas fundidas, ii) nanopartículas o nanopartículas modificadas o micropartículas o elastómeros o elastómeros modificados, iii) compatibilizantes de esta invención y iv) antioxidantes, todo esto en una corriente de un gas inerte como nitrógeno, argón, helio entre otros; posteriormente prensado del material resultante del mezclado; y finalmente la trituración del material prensado.

45 La presente invención comprende:

1. Utilización de sustancias orgánicas alternativas como compatibilizante para ser aplicadas en la obtención de nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones poliméricas.

Las sustancias orgánicas o compatibilizantes considerados en esta invención incluyen la preparación de poliolefinas con carácter polar mediante incorporación de grupos polares provenientes del AIT o su derivado MODIT.

5 Algunas de estas sustancias orgánicas alternativas son poliolefinas modificadas con el AIT o su derivado MODIT incorporado a sus cadenas poliméricas. Esto es, un compuesto a base de poliolefina que contiene grupos polares carboxilos y/o éster provenientes del AIT o su derivado MODIT. Además estas poliolefinas modificadas desarrolladas en esta invención, como sustancias orgánicas alternativas, poseen un grado de polaridad mayor que los compuestos similares como poliolefinas injertadas con anhídrido maleico (AMA). Junto a esto, estas poliolefinas modificadas se caracterizan por tener un grado de injerto controlado de los monómeros en la matriz polimérica. Las sustancias orgánicas más ampliamente utilizadas son poliolefinas modificadas con AMA que contienen un menor grado de polaridad que las sustancias orgánicas desarrolladas en esta invención.

Además, se debe destacar que los compuestos considerados en esta invención utilizan el AIT que tiene la gran ventaja de ser obtenido de recursos naturales y renovables, es decir, se obtiene por ejemplo mediante la fermentación de melazas, sub-producto de la industria azucarera, en cambio, el anhídrido maleico es un producto sintético y no natural.

En particular, el monómero AIT que se utiliza en esta invención también ha encontrado otras aplicaciones en el desarrollo de algunos materiales con funciones específicas debido a su carácter hidrófilo así como por su alta reactividad química asociada a sus grupos carboxílicos. Sin embargo, en todas esas aplicaciones, descritas en numerosos trabajos científicos así como en patentes industriales, se utiliza junto a otros compuestos de similar polaridad en diversas formulaciones de polímeros pero no como un compatibilizante.

Por otro lado, no se ha informado del uso del monómero MODIT hasta el momento en la literatura científica ni en patentes industriales que conduzcan a la elaboración de algún compuesto o material como en las aplicaciones que se describen en esta invención.

La utilización de estas sustancias orgánicas alternativas se tratan posteriormente con poliolefinas para elaborar los compatibilizantes de esta invención.

2. Procedimiento de obtención de estas sustancias orgánicas como compatibilizantes así como la obtención de nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones poliméricas.

La preparación de las sustancias orgánicas como las poliolefinas polares se realiza mediante un procedimiento como la reacción de injerto del compuesto orgánico polar como son el AIT o su derivado MODIT a las poliolefinas. La reacción de injerto comprende un proceso en estado fundido entre la poliolefina y el compuesto orgánico polar en un mezclador discontinuo.

Este procedimiento de mezclado permite elaborar poliolefinas polares con un alto y controlado grado de injerto del compuesto orgánico, por ejemplo el ácido itacónico, que corresponde a un procedimiento diferente al proceso que utiliza extrusoras especialmente diseñadas para realizar este mismo tipo de modificaciones como es en el caso del injerto del AMA a las poliolefinas.

Además, el uso de las extrusoras para elaborar poliolefinas injertadas con anhídrido maleico (PP-g-AMA) tiene como consecuencia la formación de poliolefinas modificadas de bajo grado de injerto y altamente degradado y por ende menor polaridad, peso molecular muy bajo y propiedades mecánicas no deseadas, comparado al proceso de injerto del AIT y/o sus derivados como MODIT a poliolefinas que considera esta invención.

Es necesario destacar que el uso de la extrusora en el procedimiento para la elaboración de poliolefinas injertadas corresponde a un proceso más eficaz de mezclado en estado fundido y a pesar de ello se produce un grado de injerto menor, es decir, este proceso sería de rendimiento bajo para elaborar las poliolefinas modificadas con un alto grado de injerto como el logrado en el caso de las poliolefinas modificadas desarrolladas en esta invención, utilizando AIT y/o MODIT, y en un mezclador discontinuo.

En el caso de la obtención de los nanocompuestos, esta invención comprende el uso de arcillas híbridas o arcillas modificadas con una amina la octadecilamina (ODA) mediante una reacción de intercambio iónico, esto es, un procedimiento de intercalación en solución. Las arcillas híbridas son utilizadas para obtener la denominada "mezcla madre" que consiste en mezclar la arcilla híbrida con la poliolefina, en estado fundido, junto a las poliolefinas modificadas o compatibilizantes de esta invención caracterizadas por un grado de injerto de monómero controlado a la poliolefina. El grado de injerto del compatibilizante es específico para un tipo de arcilla híbrida o modificada con la finalidad de elaborar un nanocompuesto con propiedades mecánicas mejoradas. Para algunos casos, dependiendo

de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla esta puede necesitar un compatibilizante con una mayor o menor grado de injerto. La obtención de los nanocompuestos se realiza de modo semejante al descrito para la elaboración de las poliolefinas modificadas, es decir, en un mezclador discontinuo. Esto es, el proceso comprende un mezclado en estado fundido de una cantidad determinada de la mezcla madre con la poliolefina que constituye la matriz del nanocompuesto. El uso de un mezclador discontinuo corresponde a un procedimiento diferente al proceso que utiliza extrusoras especialmente diseñadas para elaborar este tipo de nanocompuesto.

Por otro lado el procedimiento de obtención de microcompuestos y combinaciones poliméricas utilizan los compatibilizantes o poliolefinas polares desarrolladas en esta invención. El procedimiento de elaboración de estos microcompuestos también corresponde un procedimiento similar al de la elaboración de las poliolefinas polares (compatibilizantes) y nanocompuestos.

De esta manera, la invención comprende procedimientos para obtener:

- Compatibilizante a base de polipropileno injertado con AIT (PP-g-AIT) que contiene un 0,5 % - 1,8 % en peso de AIT (Procedimiento 1) y la determinación cuantitativa del grado de injerto real en la poliolefina (Procedimiento 1a).
- Compatibilizante a base de polipropileno injertado con MODIT (PP-g-MODIT) que contiene un 0,5 - 1,5 % en peso de MODIT (Procedimiento 2) y la determinación cuantitativa del grado de injerto real en la poliolefina (Procedimiento 2a).
- Nanocompuestos de arcillas modificadas (arcillas intercaladas con amina como octadecilamina (ODA)) que contiene un PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención como compatibilizantes (Procedimiento 3).
- Microcompuestos a base de poliolefinas y PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención como compatibilizantes (Procedimiento 4).
- Combinaciones de poliolefinas y PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención como compatibilizantes (Procedimiento 5).

Procedimiento 1

Obtención del compatibilizante de poliolefina injertado con ácido itacónico (PP-g-AIT).

El compatibilizante, PP-g-AIT, es la poliolefina injertada con el ácido itacónico y se utiliza en el proceso de obtención de nanocompuestos, microcompuestos y las combinaciones de poliolefinas. Como poliolefina se usó polipropileno y otras poliolefinas como compuestos a base de homopolímeros de etileno y propileno, así como copolímeros de estos homopolímeros con alfa olefinas.

La preparación de compatibilizantes de PP-g-AIT con diferente grado de injerto de AIT en la poliolefina comprende las siguientes etapas:

a) Dosificación y mezclado, en un mezclador discontinuo entre 180 - 190 °C durante 10 - 15 minutos y 75 - 90 rpm bajo una corriente de gas inerte tal como nitrógeno, de:

i) polipropileno (PP) (90 - 99 % en peso):

ii) ácido itacónico (1 - 5 % en peso);

iii) iniciador tal como peróxido de dicumilo (0,5 - 1,0 % en peso); y

iv) antioxidantes como beta-hidroxitolueno o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010®) y Tris(2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafos 168®) en una relación 2/1 (0,02 - 0,03 % en peso).

b) Prensado a 4 - 6 MPa y a 60-80 °C de la masa resultante del mezclador discontinuo para obtener una placa de 1-2 mm de espesor, y

c) Trituración del material prensado, obtenido en etapa b) anterior, en trozos rectangulares de aproximadamente 1 - 3 mm por lado.

A partir de este material se obtienen láminas y/o películas de 0,1 - 0,25 mm de espesor para determinar cuantitativamente el porcentaje en peso injerto real de AIT en PP mediante análisis infrarrojo.

Procedimiento 1a

Determinación del grado de AIT injertado real en el homopolímero de polipropileno.

- 5 El procedimiento para cuantificar el porcentaje de AIT injertado real en PP consiste en preparar mezclas físicas, en estado fundido, entre el PP y AIT en el equipo de mezclado discontinuo a temperatura, tiempo y velocidad de mezcla controlada. Se determinó el índice de carbonilo (IC) de las mezclas de diferente proporción de AIT en PP, y a partir del valor promedio de IC para cada una de las mezclas se obtuvo una curva de calibración que relaciona dicho valor de IC con el grado de injerto real de AIT presente en la mezcla (GAIT). Con esta curva de calibración fue posible determinar el porcentaje de AIT injertado real en el PP. El IC se definió mediante la relación entre la intensidad de las bandas de absorción centradas en  $1.712\text{ cm}^{-1}$  y  $1.788\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los grupos carbonilo ácido y anhídrido de la molécula de AIT, y la intensidad de la banda de absorción centrada en  $1.167\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la banda de absorción de los grupos  $\text{CH}_3$  del PP usada como referencia.
- 10 **Procedimiento 2**
- Obtención del compatibilizante poliolefina injertado con MODIT (PP-g-MODIT).
- El procedimiento para obtener el compatibilizante a base de poliolefina e injertado con el monómero MODIT es similar al descrito para obtener el compatibilizante PP-g-AIT (Procedimiento 1), pero en la etapa a) parte ii) se reemplaza el monómero AIT por MODIT.
- 15 **Procedimiento 2a**
- Determinación del grado de MODIT injertado real en el homopolímero de polipropileno.
- La determinación del grado de MODIT injertado real en el homopolímero polipropileno es similar al descrito para obtener el grado de AIT injertado real en el PP (Procedimiento 1a), donde se reemplaza el monómero AIT por MODIT.
- 20 **Procedimiento 3**
- Obtención de nanocompuestos a base de arcillas modificadas de tipo esmectita (arcillas intercaladas con amina ODA) y compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención.
- Comprende las siguientes etapas:
- 25 a) Obtención de la arcilla híbrida mediante la modificación orgánica de arcilla esmectita a través de la reacción de intercambio catiónico con una amina como ODA en medio ácido (pH 2,8 - 3,2, a 25 - 30°C).
- b) Preparación de la mezcla madre, que comprende el mezclado de arcilla híbrida de la etapa (a) y compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención.
- Esta mezcla, que contiene una relación arcilla híbrida / compatibilizante de 1/3 se realiza en un mezclador discontinuo a 75 - 90 rpm, 190 - 195 °C y durante 10 -15 minutos en una corriente de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno.
- 30 c) Obtención de nanocompuesto por dilución de la mezcla madre con poliolefina en un mezclador discontinuo en estado fundido y una composición entre el 1 - 5 % de la arcilla híbrida en la poliolefina.
- La etapa (a), obtención de arcilla híbrida, se realiza según el procedimiento desarrollado y optimizado como parte de esta invención y aplicable a las arcillas tipo esmectita. La arcilla híbrida corresponde a la arcilla con sus capas laminares más separadas entre sí debido al reemplazo parcial de los cationes intercambiables de la arcilla por una cadena alifática de grupos amino. Esta mayor separación de las capas laminares de la arcilla híbrida ha sido determinada y comprobada por análisis de difracción de rayos X. El reemplazo de los cationes intercambiables de la arcilla se realiza mediante la reacción de intercambio catiónico, utilizando en este caso una amina alifática como ODA. La arcilla es híbrida debido a la presencia de una capa superficial inorgánica de cationes en la arcilla y la capa orgánica correspondiente al reemplazo de los cationes interlaminares en la arcilla por la amina alifática. El procedimiento para obtener la arcilla híbrida comprende el mezclado de la suspensión acuosa de arcilla (8 -10 g/l) y la solución alcohólica de la amina comercial (3,0 - 3,2 g/l), posteriormente su aislamiento por filtrado. La optimización de este procedimiento implica considerar los parámetros de mezcla de las soluciones usadas para obtener la arcilla híbrida, esto es, tiempo (2 - 3 h), temperatura de mezclado (25 - 30 °C) y pH 2,8 -3,2.
- 35
- 40
- 45 La etapa (b), preparación de la mezcla madre, se realiza en un mezclador discontinuo en estado fundido a temperatura (190 - 195 °C), tiempo (10 - 15 min) y velocidad de mezclado (75 - 90 rpm) controladas. Los componentes de la mezcla madre son: i) arcilla híbrida, ii) compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención, y iii) antioxidantes. La relación en peso de arcilla híbrida / compatibilizante es 1/3 en el mezcla madre. La

composición de antioxidantes en el mezcla madre puede ser entre 0,02 - 0,03 % en peso de la masa total del mezcla madre. Esta mezcla es selectiva, esto es, un compatibilizante con un determinado grado de injerto real se recomienda para una arcilla específica con la finalidad de optimizar la distribución de los componentes en el mezcla madre.

5 La etapa (c), obtención de nanocompuestos de arcilla, comprende la dispersión de la mezcla madre por dilución con poliolefina en estado fundido en el mezclador discontinuo a temperatura, tiempo y agitación controlada (190 - 195 °C, 10 - 15 min, 75 - 90 rpm). El resultado de este proceso es obtener arcillas con un alto grado de exfoliación, esto es, un sistema compuesto de nanoláminas de arcillas dispersas homogéneamente en la matriz polimérica. El grado de dilución de la arcilla comprende el intervalo de 1 - 5 % en peso de arcilla híbrida en el nanocompuesto. El proceso de dilución en estado fundido se realiza en un mezclador discontinuo en una corriente de un gas inerte como nitrógeno y cuya función es reemplazar el ambiente oxidante (aire) en la cámara del mezclador y evitar la oxidación de la poliolefina. Adicionalmente, en el mezclador se utilizaron antioxidantes en un 0,02 - 0,03 % en peso como beta-hidroxitolueno o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1.

#### 15 Procedimiento 4

Obtención de microcompuestos a base de poliolefinas y compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención.

El procedimiento describe la obtención de microcompuestos de PP (40 - 90 % en peso) utilizando micropartículas como talco, carbonato de calcio natural y sintético, así como fibras celulósicas (10 - 60 % en peso) como agentes de refuerzo de poliolefinas, compatibilizante PP-g-ITA o PP-g-MODIT de esta invención (1,0 - 9,0 % en peso) y antioxidante como beta-hidroxitolueno (BHT) o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1 (0,02 - 0,03 % en peso) y que comprende las siguientes etapas:

- a) Dosificación secuencial de PP, micropartículas secas, compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención y antioxidante en un mezclador discontinuo.
- 25 b) Mezclado a 75 - 90 rpm de la mezcla obtenida en la etapa (a) a 190 -195 °C, durante 10 -15 minutos en una corriente de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno.
- c) Prensado a 4 - 6 MPa y 60 - 80 °C de la masa resultante del mezclador.
- d) Trituración del material prensado.

30 La etapa (a), dosificación de los componentes del material compuesto, incluye añadir i) PP 40 - 90 % en peso, ii) micropartículas 10 - 60 % en peso, iii) compatibilizante PP-g-ITA o PP-g-MODIT, esto es, PP injertado con AIT o MODIT, 0 - 13 % en peso, y iv) antioxidante como por ejemplo: BHT o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1, 0,02 - 0,03 % en peso. La función del antioxidante es evitar la oxidación del PP durante el proceso de mezclado.

35 La etapa (b) se realiza en un mezclador discontinuo. El mezclado de los componentes del material compuesto, PP, micropartículas, compatibilizante y antioxidante tiene como finalidad lograr que las micropartículas se distribuyan homogéneamente en la matriz fundida de polipropileno. Una vez agregados la totalidad de los componentes del material compuesto se mantiene el mezclado durante 10-15 minutos bajo una corriente de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, cuya función es desplazar el ambiente oxidante del aire en la cámara y evitar la degradación del polipropileno.

40 La etapa (c), la masa resultante de la etapa (b), se prensa a 4 - 6 MPa y 60 - 80 °C para obtener placas prensadas de 1-2 mm de espesor para finalmente pasar a la etapa (d) que es la trituración de las placas resultantes.

La etapa (d), triturado de las placas, se realiza mediante el corte manual o mecánico y hasta trozos rectangulares de aproximadamente 1-3 mm por lado.

45 A partir de este microcompuesto triturado se obtienen las probetas con dimensiones según las normas ASTM para determinar sus propiedades mecánicas de tracción (norma ASTM D 638)

50 El procedimiento descrito en esta invención para obtener los microcompuestos de PP con refuerzo de micropartículas de carbonato de calcio natural comprende también la utilización de refuerzos tradicionales como el carbonato de calcio, talco y fibras celulósicas como la harina de madera. El carbonato de calcio natural ha sido obtenido según procedimiento descrito en la solicitud de patente CL2542-2004 de los autores de esta invención y que permite elaborar micropartículas de carbonato de calcio natural a partir de la cáscara de huevo proveniente de

los desechos agroindustriales.

Al mismo tiempo se realizó la obtención de microcompuesto sin compatibilizante PP-g-ITA o PP-g-MODIT de esta invención a modo de comparación.

Procedimiento 5

5 Proceso para la obtención de combinaciones de poliolefinas y compatibilizantes PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención.

El procedimiento de obtención de combinaciones de poliolefina utilizando PP-g-AIT o PP-g-MODIT como compatibilizante y elastómero (EL) sin funcionalizar y/o elastómero funcionalizado (elastómero injertado con monómero AIT, EL-g-AIT) comprende las siguientes etapas:

10 a) dosificación secuencial en un mezclador discontinuo de:

(i) poliolefina tal como PP ZN340;

15 (ii) elastómeros sin funcionalizar (EL) como copolímero de etileno-1-octeno (Engage o Eng), o copolímero en bloque de estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno (SEBS), o copolímero de etileno y 1-hexeno (PEC<sub>6</sub>), o copolímero de etileno y 1-octadeceno (PEC<sub>18</sub>); y/o elastómeros funcionalizados como elastómeros injertados con AIT (EL-g-AIT) como Eng-g-AIT o SEBS-g-AIT o PEC<sub>6</sub>-g-AIT o PEC<sub>18</sub>-g-AIT;

(iii) compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención; y

(iv) antioxidante tal como BHT o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1.

20 b) Mezclado a 75 - 90 rpm de la composición obtenida en la etapa (a) a 190 - 195 °C durante 10 - 15 minutos en una corriente de un gas inerte, tal como nitrógeno, por ejemplo.

c) Prensado a 4 - 6 MPa y 60 - 80 °C de la masa resultante del mezclado, y

d) Trituración del material prensado.

La etapa (a) de dosificación de los componentes de la combinación incluye añadir:

i) PP (70 - 90 % en peso);

25 ii) elastómero sin funcionalizar como Eng o SEBS o PEC<sub>6</sub> o PEC<sub>18</sub> y/o elastómero funcionalizado EL-g-AIT como Eng-g-ITA o SEBS-g-ITA o PEC<sub>6</sub>-g-ITA o PEC<sub>18</sub>-g-ITA (1,0 - 30,0 % en peso). El elastómero funcionalizado tiene el objetivo de permitir una mayor homogenización de las diferentes fases de la combinación;

iii) compatibilizante PP-g-ITA o PP-g-MODIT de esta invención (1,0 - 15,0 % en peso); y

30 iv) antioxidante (0,2 - 0,3 % en peso). La función del antioxidante es evitar la degradación del PP durante el proceso de mezclado.

35 La etapa (b) se realiza en un mezclador discontinuo. El mezclado de los componentes de la combinación: PP, antioxidante, compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención y elastómero sin funcionalizar (EL) y/o elastómero funcionalizado EL-g-AIT tiene la finalidad de lograr que el elastómero (fase dispersa) se distribuya homogéneamente en la matriz fundida de PP, y estos elastómeros funcionalizados son obtenidos por un procedimiento similar al injerto de AIT a la poliolefina como se describe en el procedimiento 1 "Obtención del compatibilizante PP-g-AIT" de esta invención. Una vez agregados la totalidad de los componentes de la combinación se mantiene el mezclado durante 10 - 15 minutos bajo una corriente de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, cuya función es desplazar el ambiente oxidante del aire en la cámara y evitar la degradación del polipropileno.

40 En la etapa (c), la masa resultante de la etapa (b), se prensa a 4 - 6 MPa y 60 - 80 °C para obtener placas prensadas de 2 - 4 mm de espesor para finalmente pasar a la etapa (d) que es la trituración de las placas resultantes.

La etapa (d), triturado de las placas, se realiza mediante el corte manual o mecánico y hasta trozos rectangulares de aproximadamente 1 - 3 mm por lado.

A partir de esta combinación triturada se obtienen las probetas con dimensiones según normas ASTM para determinar sus propiedades mecánicas de tracción (norma ASTM D 638).

Al mismo tiempo, se obtuvo una combinación sin la adición de compatibilizantes PP-g-ITA o PP-g-MODIT de esta invención y/o sin elastómero funcionalizado a modo de comparación.

## 5 Ejemplos de aplicación

Los ejemplos incluyen la metodología para obtener:

- Compatibilizante de poliolefina injertado con ácido itacónico (PP-g-AIT) (Ejemplo 1) y la determinación del grado de injerto real en la poliolefina (Ejemplo 1a)
- Compatibilizante de poliolefina injertado con MODIT (PP-g-MODIT) (Ejemplo 2) y la determinación del grado de injerto real en la poliolefina (Ejemplo 2a)
- Nanocompuestos de arcillas modificadas (arcilla intercalada con amina ODA) y compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT compatibilizante de esta invención (Ejemplo 3).
- Microcompuestos a base de poliolefinas y compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención y antioxidantes (Ejemplo 4).
- Combinaciones de poliolefinas y compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención (Ejemplo 5).

### Ejemplo 1

Metodología de obtención del compatibilizante poliolefina injertado con ácido Itacónico (PP-g-AIT).

El compuesto orgánico o compatibilizante obtenido en esta invención comprende la poliolefina injertada con un grado de injerto controlado de AIT mediante un procedimiento desarrollado en esta invención. Las materias primas para la obtención del compatibilizante son: i) PP homopolímero comercial ZN250 de Petroquim SA; ii) AIT de Sigma USA; iii) iniciador peróxido de dicumilo de Akzo USA y iv) antioxidante Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafos 168) en relación 2/1 de Petroquim S.A.

Se describe en este ejemplo las etapas para obtener un compatibilizante con 1,8 % de AIT injertado en PP ZN250 y una masa total de 35 gramos equivalente a la capacidad del mezclador discontinuo utilizado y que comprende:

a) dosificación y mezclado en mezclador discontinuo a 190 °C, 75 rpm y durante 10 minutos bajo una corriente de gas inerte como nitrógeno, de:

i) PP ZN250 (33,77 gramos; 96,48 % en peso),

ii) AIT (1,05 gramos; 3,00 % en peso),

iii) iniciador peróxido de dicumilo (0,175 gramos; 0,50 % en peso), y

iv) antioxidante Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafos 168) en relación 2/1 (0,07 gramos; 0,02 % en peso).

b) prensado a 5 MPa y 70 °C de la masa resultante del mezclador discontinuo para obtener placas prensadas de 1-2 mm de espesor, y

c) trituración del material prensado (compatibilizante PP-g-AIT) en trozos rectangulares de aproximadamente 1 - 3 mm por lado.

### Ejemplo 1a

Determinación del grado de injerto real de ácido Itacónico (AIT) en polipropileno (PP).

El método para cuantificar el porcentaje de injerto real de AIT en PP para el compatibilizante PP-g-ITA consiste en preparar mezclas físicas, en estado fundido, entre PP y AIT en el equipo de mezclado discontinuo Brabender Plasticorder modelo PL331. Para esto se elaboran tres mezclas PP ZN250 con AIT de una composición comprendida entre 1,0 % a 3,0 % en peso AIT (Tabla 1). Estas mezclas se procesaron en el mezclador discontinuo durante 6 min a 190 °C y 75 rpm bajo atmósfera inerte por ejemplo de nitrógeno. Posteriormente, las muestras fueron analizadas mediante espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF). A todas ellas se les determinó el índice de carbonilo (IC). El IC se definió a la relación entre la suma de intensidades de las bandas de

absorción del IR-TF centradas en 1.712 cm<sup>-1</sup> y 1.788 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los grupos carbonilo y anhídrido succínico de la molécula de AIT, y la intensidad de la banda de absorción del IR-TF centrada en 1.167 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la banda de absorción de los grupos CH<sub>3</sub> del PP usada como referencia

$$I_C = \frac{(A_{1712\text{cm}^{-1}} + A_{1788\text{cm}^{-1}})}{A_{1167\text{cm}^{-1}}}$$

- 5 Del valor promedio de IC para cada una de las mezclas se obtiene una curva de calibración que relaciona dicho valor de IC con el porcentaje de AIT presente en la mezcla. Con esta curva fue posible determinar el grado de injerto real (GAI) de AIT en PP de diferente índice de fluidez (IF). La ecuación 1 obtenida de la relación lineal de la curva de calibración permite determinar el GAI.

$$G_{AI} (\% \text{ en peso}) = I_c / 0,3093 \quad (\text{Ecuación 1})$$

- 10 Así se lograron elaborar compatibilizantes con 0,7, 1,0 y 1,8 % de injerto de AIT o valor GAI, esto es, PP-g-ITA<sub>0,7</sub>, PP-g-ITA<sub>1,0</sub> y PP-g-ITA<sub>1,8</sub> respectivamente en la matriz de polipropileno ZN250. Las proporciones de los componentes de cada uno de esos compatibilizantes junto al peso molecular y polidispersidad se resumen en Tabla 1 y 2 respectivamente.

- 15 El uso de los compatibilizantes para la obtención de nanocompuestos, microcompuestos y/o combinaciones a base de poliolefinas es específico y sus propiedades mecánicas y térmicas quedan determinadas de acuerdo con el grado de injerto real de AIT a la poliolefina.

Tabla 1. Proporciones de los componentes (ácido itacónico, peróxido de dicumilo y PP ZN250) para preparar mezclas físicas PP-g-AIT con diferentes porcentaje de AIT injertado.

Mezclas físicas	Ácido Itacónico		Peróxido de Dicumilo		PP ZN250	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
Muestra 1	1,050	3,0	0,175	0,5	33,775	96,5
Muestra 2	0,750	2,0	0,175	0,5	34,075	99,0
Muestra 3	0,350	1,0	0,175	0,5	34,479	99,4

- 20 Tabla 2. Peso molecular (P<sub>m</sub>), polidispersidad (P<sub>d</sub>) y grado de injerto real de AIT real en PP (ZN250) de diferentes compatibilizantes en mezclas físicas.

Muestras físicas	Código Compatibilizante	Injerto real (% en peso)	P <sub>m</sub> (kg/mol)	P <sub>d</sub> (P <sub>m</sub> /M <sub>n</sub> )
Muestra 1	PP-g-A.IT <sub>1,8</sub>	1,8	110	2,3
Muestra 2	PP-g-A.IT <sub>1,0</sub>	1,0	90	2,0
Muestra 3	PP-g-A.IT <sub>0,7</sub>	0,7	85	2,1

### Ejemplo 2

Metodología para obtener el compatibilizante de poliolefina injertado con MODIT (PP-g-MODIT)

- 25 Similar al ejemplo 1 de aplicación donde se modifica la etapa a) ii) reemplazando el monómero AIT por MODIT y se obtiene así el compatibilizante PP-g-MODIT con un grado variable de injerto real entre 0,5 - 1,4 % en peso en el homopolímero de PP ZN250.

### Ejemplo 2a

Metodología para determinar el grado de injerto real de MODIT en la poliolefina.

La determinación del grado de injerto real de MODIT en el homopolímero de PP es similar al descrito para obtener el grado de injerto real de AIT en el compatibilizante PP-g-AIT (Procedimiento 1a) reemplazando el monómero AIT por MODIT.

5 El monómero MODIT fue preparado a partir de la reacción de anhídrido itacónico (1,0 mol) y alcohol 1-octadecílico (1,2 mol) en tolueno como disolvente a temperatura de reflujo de éste último. El tiempo de reacción fue de 2,5 horas. Al término de la reacción, el disolvente se retiró utilizando un evaporador rotatorio y el producto crudo obtenido se recristalizó en una mezcla de tolueno/éter de petróleo de 50/50 v/v. El producto purificado tiene una temperatura de fusión de 86 - 88°C y su pureza fue comprobada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H RMN).

10 Las mezclas físicas de PP ZN250 y MODIT elaboradas para la determinación del grado de injerto real de MODIT en el PP comprendieron una composición entre 0,5 % a 5,0 % en peso MODIT (Tabla 3). Estas mezclas se procesaron, en forma similar al procedimiento descrito para compatibilizante PP-g-AIT, en el mezclador discontinuo durante 6 min, 75 rpm a 190 °C bajo atmósfera inerte por ejemplo de nitrógeno. Posteriormente, las muestras fueron analizadas mediante espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF). A todas ellas se les determinó el índice de carbonilo (IC). El IC se definió a la relación entre la suma de intensidades de las bandas de absorción del IR-TF centradas en 1.718 cm<sup>-1</sup>, 1.735 cm<sup>-1</sup> y 1.778 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos ácido, éster y anhídrido de los grupos carbonilo de la molécula MODIT, y la intensidad de la banda de absorción del IR-TF centrada en 1167 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la banda de absorción de los grupos CH<sub>3</sub> del PP usada como referencia. La Tabla 4 muestra los valores IC para cada una de las mezclas elaboradas, el porcentaje de injerto real de MODIT resultante y el código de cada compatibilizante PP-g-MODIT<sub>x</sub> donde x representa el porcentaje de injerto real y siguiendo el mismo procedimiento al utilizado para el compatibilizante PP-g-ITA.

El uso de los compatibilizantes para la obtención de nanocompuestos, microcompuestos y/o combinaciones a base de poliolefinas es específico y sus propiedades mecánicas y térmicas quedan determinadas de acuerdo con el grado de injerto real de MODIT a la poliolefina.

25 **Tabla 3.** Proporciones de los componentes (MODIT, peróxido de cumilo y PP ZN250) en mezclas físicas para obtener compatibilizantes con diferentes porcentajes de MODIT injertado.

Mezclas físicas	MODIT		Peróxido de cumilo		PP ZN250	
	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
1	0,5	0,175	0,5	0,175	99,0	34,65
2	1,0	0,350	0,5	0,175	98,5	34,48

(continuación)

Mezclas físicas	MODIT		Peróxido de cumilo		PP ZN250	
	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
3	2,0	0,700	0,5	0,175	97,5	34,13
4	3,0	1,050	0,5	0,175	96,5	33,78
5	5,0	1,750	0,5	0,175	94,5	33,08

30 **Tabla 4.** Índice de carbonilo y porcentaje de injerto real de MODIT en PP en compatibilizantes obtenidos mediante mezclas físicas.

Mezclas físicas	IC	% injerto real de MODIT en PP	Código Compatibilizante
1	0,191	0,375	PP-g-MODIT <sub>0,4</sub>
2	0,263	0,516	PP-g-MODIT <sub>0,5</sub>
3	0,507	0,995	PP-g-MODIT <sub>1,0</sub>
4	0,696	1,366	PP-g-MODIT <sub>1,4</sub>

Mezclas físicas	IC	% injerto real de MODIT en PP	Código Compatibilizante
5	0,623	1,222	PP-g-MODIT <sub>1,2</sub>

### Ejemplo 3

Metodología para obtener nanocompuestos a base de arcillas modificadas (arcilla intercalada con amina ODA) y compatibilizantes PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención.

- 5 El nanocompuesto de poliolefina y arcilla de tipo esmectita está constituido por las siguientes materias primas: i) poliolefina; ii) arcilla modificada o intercalada con ODA; iii) compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención y iv) antioxidantes
- (i) Las poliolefinas usadas fueron homopolímeros de polipropileno Ziegler-Natta de la firma Petroquim S.A con índices de fluidez (IF) entre 1,8 y 26,0 (ZN340 y ZN150), así como homopolímeros de polipropileno metalocénicos (Met 340 y Met 190) con propiedades que se indican en la Tabla 5.
- 10 (ii) Arcillas: del tipo esmectita como Montmorillonita (Mo) y Hectorita natural (Hn) y sintética (Hs), suministradas por Netherland Organisation for Applied Scientific Research-NTO de Holanda (Tabla 6).
- (iii) Compatibilizantes: PP injertado con AIT o MODIT de esta invención obtenidos según procedimiento 1 y 2 respectivamente de esta invención.
- 15 (iv) Antioxidante: beta-hidroxitolueno (BHT) o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1, de la firma Petroquim S.A.

**Tabla 5.** Índice de Fluidez (IF), peso molecular promedio ( $\overline{Pm}$ ), polidispersidad ( $P_d$ ), módulo elástico (E), límite elástico ( $\sigma_y$ ), deformación a rotura ( $\epsilon$ ) y estabilidad térmica ( $T_{50}$ ) de PP Ziegler Natta (ZN) y PP metalocenos (Met) utilizados en la invención.

PP	IF	$\overline{Pm}$ (Kg./mol)	$P_d (\overline{Pm} / \overline{Mn})$	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$T_{50}$ (°C)
ZN 340	3	340	3,9	1090 ±30	30 ±1	250	319 ±1
ZN 250	13	250	3,4	1080 ±40	30 ±2	100	318 ±1

(continuación)

PP	IF	$\overline{Pm}$ (Kg./mol)	$P_d (\overline{Pm} / \overline{Mn})$	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	$T_{50}$ (°C)
ZN 150	26	150	4,4	1092 ±45	32 ±2	20	319 ±1
Met 340	--	315	1,8	1116 ±32	30 ±1	375	319 ±1
Met 190	--	190	1,8	1102 ±42	30 ±2	100	319 ±1

**Tabla 6.** Capacidad de intercambio catiónico (CEC), distancia interlamilar en el plano  $D_{001}$ , composición elemental y fórmula empírica de las arcillas utilizadas en invención.

	Montmorillonita	Hectorita Natural	Hectorita Sintética
Código	Mo	Hn	Hs
CEC (meq/100g)	83	100	95

	Montmorillonita	Hectorita Natural	Hectorita Sintética
D <sub>001</sub> (Å)	12,1	11,3	14,2
SiO <sub>2</sub> (%)	54,4	51,0	51,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	18,2	1,7	< 0,2
Na <sub>2</sub> O (%)	3,5	2,9	5,2
Li <sub>2</sub> O (%)	< 0,1	0,9	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,5	0,6	< 0,1
MgO (%)	2,0	21,3	23,9
CaO (%)	0,6	1,8	< 0,1
K <sub>2</sub> O (%)	0,2	0,4	< 0,01
Fórmula empírica	M <sub>0.62</sub> (Al <sub>1.58</sub> Mg <sub>0.22</sub> ) Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> . nH <sub>2</sub> O	M <sub>0.78</sub> (Al <sub>0.16</sub> Mg <sub>2.49</sub> ,Li <sub>0.28</sub> ) Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	M <sub>0.79</sub> (Mg <sub>2.77</sub> ,Li <sub>0.19</sub> ) Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O

Este ejemplo describe las etapas para obtener un nanocompuesto de polipropileno ZN340 (96,0 % en peso); arcilla Mo híbrida (1,0 % en peso) y compatibilizante PP-g-AIT<sub>1,8</sub> de esta invención (3,0 % en peso), y que comprende las etapas de preparación:

5 a) arcilla híbrida Mo;

b) mezcla madre arcilla híbrida-compatibilizante; y

c) nanocompuesto PP-arcilla híbrida.

10 a) La obtención de Mo híbrida se logra mediante la intercalación de amina octadecilamina (ODA) a arcilla Mo, esto es, reacción de intercambio catiónico de arcilla Mo con amina ODA en medio ácido (pH 3,0). Para esto se prepara una dispersión acuosa de Mo utilizando 5,0 gramos de Mo en 500 ml de agua destilada con agitación y durante 30 minutos. Separadamente, se disuelve 1,6 g de ODA en 500 ml de una mezcla etanol/agua 1/1 a 70 °C y ajustado a pH = 3,0 con ácido clorhídrico. Posteriormente se añade la solución de ODA a la dispersión acuosa de Mo ajustando nuevamente el pH a 3,0 de esta nueva suspensión resultante y se mantiene la agitación durante 2,5 horas y a 30 °C. Luego se filtra, se lava con una mezcla etanol/ agua 1/1, se seca el filtrado a 60 °C / 12 horas y luego se muele la Mo híbrida resultante en un molino mecánico de laboratorio hasta malla convencional 325.

15 b) Preparación de la mezcla madre que comprende el mezclado de: i) 9,25 gramos de Mo híbrida obtenida en la etapa a; ii) 27,7 gramos de compatibilizante PP-g-AIT<sub>1,8</sub> de esta invención (relación Mo híbrida / compatibilizante 1/3); y iii) 0,02 gramos de antioxidante BHT y 0,02 gramos de antioxidante Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1. La mezcla madre se obtiene así en un mezclador discontinuo a 100 rpm, 190 °C y 10 minutos en una corriente de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno,

20 c) Obtención del nanocompuesto: comprende el mezclado de: i) 1,48 gramos de mezcla madre elaborada en la etapa anterior; ii) 35,6 gramos de PP ZN340; y iii) 0,02 gramos de BHT y 0,02 gramos de Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1 como antioxidantes. Este mezclado se realiza en mezclador discontinuo Brabender Plasticorder a 190 °C, 75 rpm, durante 10 min y bajo una corriente de gas inerte como nitrógeno, cuya función es reemplazar el ambiente oxidante del aire en la cámara y evitar la degradación del polipropileno. Posteriormente se prensa a 5 MPa y 80 °C la masa resultante del mezclador discontinuo logrando así placas de 1-2 mm de espesor, y finalmente se tritura en trozos rectangulares de aproximadamente 1-3 mm por lado. A partir de este material base se obtienen las probetas para ensayos de tracción y térmicos de acuerdo con las normas.

25 El mismo procedimiento ya descrito en este ejemplo de aplicación es válido para obtener nanocompuestos utilizando otras arcillas esmectitas como Hn y Hs de la Tabla 6, diferentes PP como el ZN250 y ZN150 de la Tabla 5, y compatibilizante PP-g-AIT<sub>x</sub> o PP-g-MODIT<sub>x</sub> con diferente grado de injerto de AIT o MODIT al PP. Los nanocompuestos así obtenidos tendrán una composición de 1 %, 3 % y 5 % en peso Hn o Hs híbrida utilizando una mezcla madre con una relación arcilla híbrida / compatibilizante de 1/3.

35 Asimismo, la descripción de este ejemplo de aplicación es válida también para obtener nanocompuestos, a modo de

comparación, utilizando el compatibilizante PP-g-AMA en vez de PP-g-AIT<sub>x</sub> o PP-g-MODIT<sub>x</sub> de esta invención. El compatibilizante PP-g-AMA tiene un 0,6 % de anhídrido maleico (AMA) injertado en la poliolefina. Esto es válido para todas las arcillas esmectita de la Tabla 6, así como los PP citados en Tabla 5 y manteniendo las relaciones en peso de la arcilla híbrida / PP-g-AMA de 1/3 de la mezcla madre así como la composición de arcilla híbrida de 1,0 a 5,0 % en peso.

Propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos.

Los ensayos realizados para verificar las propiedades mecánicas y térmicas en los nanocompuestos de PP y arcillas híbridas fueron:

- Ensayos térmicos mediante análisis termo-gravimétrico que permiten obtener la temperatura de descomposición térmica evaluada como la temperatura correspondiente a un 50 % de pérdida de peso, codificada como "T<sub>50</sub>" y referida a estabilidad térmica.
- Ensayos de tracción según Norma ASTM D 638, para determinar propiedades mecánicas de tensión como el módulo elástico (E) en megapascales (MPa), y límite de deformación elástica (σ<sub>y</sub>) en megapascales (MPa).

**Tabla 7.** Estabilidad térmica (T<sub>50</sub>) de nanocompuestos obtenidos usando 3 % en peso de PP-g-AIT con diferente grado de injerto real como compatibilizante y 1 % en peso de diferentes arcillas híbridas. (T<sub>50</sub> PP = 319 °C)

PP	% AIT en PP-g-AIT <sub>x</sub>	Mo	Hn	Hs
		T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)
ZN340	x=1,8	382	350	365
	x=1,0	378	362	369
	x=0,7	353	362	370
ZN150	x=1,8	380	363	366
	x=1,0	376	366	368
	x=0,7	366	367	368

De acuerdo con los ensayos térmicos de los nanocompuestos se puede establecer que:

- Los nanocompuestos obtenidos utilizando el compatibilizante de esta invención PP-g-AIT con diferentes grados de injerto de AIT en el PP (0,7 %, 1,0 % y 1,8 % en peso de AIT en PP) tienen una estabilidad térmica (T<sub>50</sub>) mayor que el polipropileno solo. Además, la estabilidad térmica (T<sub>50</sub>) del nanocompuesto es función del grado de injerto real de AIT en el compatibilizante PP-g-ITA utilizado y también es específico según sea el tipo de arcilla esmectita utilizada (Tabla 7).

**Tabla 8.** Módulo elástico (E) y límite de deformación elástica (σ<sub>y</sub>) de nanocompuestos que comprenden 3 % en peso de compatibilizante PP-g-AIT y diferentes porcentajes de injerto de AIT real y 1 % en peso de Mo, Hn y Hs híbrida (\*).

PP	% AIT en PP-g-AIT <sub>x</sub>	Mo		Hn		Hs	
		E (MPa)	σ <sub>y</sub> (MPa)	E (MPa)	σ <sub>y</sub> (MPa)	E (MPa)	σ <sub>y</sub> (MPa)
ZN 340	X=1,8	1573±25	42±2	1723±31	48±2	1653±23	41±2
	X=1,0	1523±30	41±2	1750±22	48±1	1748±19	41±1
	X=0,7	1470±18	40±3	1850±43	50±2	1880±15	46±1
ZN 150	X=1,8	2117±35	40±1	1791±40	49±2	1717±25	40±2
	X=1,0	1941±33	38±2	2075±35	48±1	1855±29	40±1
	X=0,7	1900±42	38±2	2137±28	51±2	1966±19	45±2

(\*) Publicación científica: Macromol. Chem. Phys., 207, 1376-1386, Agosto (2006). Uso de PP injertado con ácido itacónico como nuevo compatibilizante para nanocompuestos de PP/arcilla. Moncada E, Quijada R, Lieberwirth I, Yazdani-Pedram M.

**Tabla 8A.** Módulo elástico (E) y límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) de nanocompuestos que comprenden 3 % en peso de compatibilizante PP-g-MODIT y diferentes porcentajes de injerto real de MODIT y 1 % en peso de Mo, Hn y Hs híbrida.

PP	% MODIT en PP-g-MODIT <sub>x</sub>	Mo	
		E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)
ZN 340	X=1,4	1496 ± 33	38 ± 2
	X=0,5	1367 ± 32	37 ± 1
ZN 150	X=1,4	1591 ± 23	38 ± 2
	X=0,5	1569 ± 36	38 ± 3

5

**Tabla 9.** Módulo elástico (E) y límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) de nanocompuestos obtenidos con 1 % en peso de diferentes arcillas, 3 % en peso de PP-g-AMA y homopolímeros de PP de Ziegler-Natta de diferente peso molecular.  
(\*)

PP	Mo		Hn		Hs	
	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)
ZN340	1310 ±32	34±1	1550±42	42±1	1410±43	39±1
ZN150	1415±37	38±3	1607±32	43±2	1405±35	41±2

E = Módulo elástico.  $\sigma_y$ = Límite de deformación elástica

(\*) Publicación científica: Macromol. Chem. Phys., 207, 1376-1386, Agosto (2006). Uso de PP injertado con ácido itacónico como nuevo compatibilizante para nanocompuestos de PP/arcilla. Moncada E, Quijada R, Lieberwirth I, Yazdani-Pedram M.

10 De acuerdo a los ensayos mecánicos de los nanocompuestos a base de poliolefina, arcillas híbridas y compatibilizantes de esta invención o compatibilizante PP-g-AMA, se puede establecer que:

- Los nanocompuestos obtenidos utilizando compatibilizante PP-g-ITA de esta invención tienen un mayor módulo elástico (E) (13,0 a 49,0 %) y límite de deformación elástica (17,0 a 22,0 %) que los nanocompuestos obtenidos utilizando compatibilizante PP-g-AMA. Esto es válido para los nanocompuestos con 1,0 % en peso de las arcillas híbridas y los PP utilizados en esta invención.
- La rigidez (E) de los nanocompuestos aumenta a mayor índice de fluidez del PP utilizado (6,0 a 15,0 % de aumento) así como a medida que aumenta el grado de injerto real de MODIT en el compatibilizante PP-g-MODIT (5,0 a 15,0 % de aumento).
- La rigidez (E) y límite de deformación elástica de los nanocompuestos en base a poliolefina (ZN340 o ZN150), compatibilizante de esta invención PP-g-AIT y arcillas (Mo o Hn) es función del grado de injerto real del AIT en el PP para obtener dichos nanocompuestos.
- La rigidez (E) de los nanocompuestos en base a poliolefina (ZN340 o ZN150), compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención y arcillas Mo o Hn híbridas es mayor (5,0 a 49,0 % de aumento) que la correspondiente a nanocompuestos obtenidos utilizando el compatibilizante PP-g-AMA con un 0,6 % de injerto de AMA en el PP.
- Los nanocompuestos que utilizan compatibilizantes de esta invención pueden ser aplicados en áreas donde los requerimientos de rigidez sean más exigentes que los campos de aplicación de los nanocompuestos que utilizan el compatibilizante PP-g-AMA.

25

**Ejemplo 4**

Metodología para obtener microcompuestos a base de poliolefina y compatibilizante PP-g-AIT<sub>x</sub> o PP-g-MODIT<sub>x</sub> de esta invención.

- 5 Los microcompuestos a base de polipropileno (PP) con micropartículas y compatibilizante de esta invención PP-g-AIT<sub>x</sub> o PP-g-MODIT<sub>x</sub> consideraron el uso de PP comerciales Ziegler-Natta de la Tabla 5 y las micropartículas que señala la Tabla 10.

**Tabla 10.** Tamaño de partículas y área superficial de micropartículas.

Micropartículas	Código	Tamaño de partícula( $\mu\text{m}$ )			Área superficial
		d(10)	d(50)	d(90)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Carbonato de calcio sintético	CC2	0,4	2,0	10,2	3,2
Talco	TA2	0,7	2,4	6,5	6,3
Carbonato de calcio natural	ES400	8,4	1,7	27,5	18,2

- 10 Se describe en este ejemplo las etapas para obtener un microcompuesto de PP ZN250 con 40 % en peso de micropartículas de carbonato de calcio natural ES400 (obtenido según procedimiento descrito en la solicitud de patente CL2542-2004 de los autores de esta invención) y compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,7</sub> de esta invención y todo para una masa total de 35 gramos equivalente a la capacidad del mezclador discontinuo utilizado, y que comprende:

a) dosificación y mezclado secuencial, en un mezclador discontinuo a 190 °C durante 10 minutos y 75 rpm bajo una corriente de gas inerte tal como nitrógeno, de los componentes del microcompuesto:

- 15 i) PP ZN250 (20,6 gramos);
- ii) compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,7</sub> de esta invención (0,35 gramos);
- iii) antioxidante Pentaeritritol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafos 168) en relación 2/1 (0,048 gramos); y
- iv) micropartículas de ES400 seco (14,0 gramos).
- 20 b) prensado a 5 MPa y 80 °C de la masa resultante del mezclado en el mezclador discontinuo para obtener placas prensadas de 1-2 mm de espesor, y
- c) trituración del material prensado o microcompuesto de polipropileno con 40 % en peso de micropartículas ES400 resultante en trozos rectangulares de aproximadamente 1-3 mm por lado.

- 25 El mismo procedimiento es válido para microcompuestos a base de PP ZN340 y ZN250 con 40 % en peso de micropartículas CC2 o TA2 o fibras celulósicas como la harina de madera y 1,0 % a 9,0 % en peso de compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención.

- 30 Asimismo se obtuvieron, a modo de comparación y con la misma metodología, microcompuestos de PP-micropartículas y sin compatibilizante. También se obtuvieron aquellos microcompuestos de PP-micropartículas que utilizan compatibilizante como PP-g-AMA<sub>0,6</sub> y evaluar las ventajas comparativas del compatibilizante de la invención PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> en las propiedades mecánicas del microcompuesto.

Los ensayos mecánicos realizados con los microcompuestos obtenidos fueron ensayos de tracción según la Norma ASTM D 638, para determinar propiedades mecánicas de tensión como el módulo elástico (E) en megapascales (MPa), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) en megapascales (MPa) y alargamiento a rotura en %.

- 35 **Tabla 11:** Módulo elástico (E), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) y alargamiento a rotura ( $\epsilon$ ) de microcompuestos obtenidos con PP ZN250 y micropartículas (40 % en peso) de talco (TA2) o carbonato de calcio (ES400) y compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención y PP-g-AMA<sub>0,6</sub>

Compatibilizante		PP ZN250 - TA2 ( 40 % en peso)			PP ZN250 - ES400 (40 % en peso)		
Tipo	% (Peso)	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	g (%)	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	g (%)
PP-g-AMA <sub>0,5</sub>	0	2370 ± 41	27 ± 1	3	1582 ± 17	23 ± 1	3
	3	2441 ± 39	32 ± 3	3	1835 ± 18	31 ± 1	4
	6	2577 ± 42	32 ± 2	3	1833 ± 18	31 ± 3	4
	9	2561 ± 60	34 ± 3	3	1825 ± 16	32 ± 1	5
PP-g-AIT <sub>0,5</sub>	0	2370 ± 41	27 ± 1	3	1582 ± 17	23 ± 1	3
	3	2429 ± 41	30 ± 1	2	1866 ± 30	27 ± 2	3
	6	2484 ± 45	32 ± 2	3	1897 ± 18	28 ± 2	3
	9	2588 ± 67	34 ± 3	3	1853 ± 11	28 ± 1	3
PP-g-MODIT <sub>0,6</sub>	0	2370 ± 41	27 ± 1	3	1582 ± 17	23 ± 1	3
	3	2430 ± 30	28 ± 1	3	1796 ± 30	24 ± 5	3
	6	2425 ± 58	28 ± 1	3	1812 ± 58	27 ± 2	3
	9	2470 ± 78	28 ± 1	3	1798 ± 78	28 ± 1	4

Las propiedades mecánicas de los microcompuestos de poliolefinas que contienen micropartículas de carbonato de calcio natural ES400 o talco TA2 y compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención o PP-g-AMA muestran que:

- 5 • La rigidez (E) y el límite de deformación elástica aumentan a medida que crece la proporción del compatibilizante de esta invención PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> (10,0 a 20,0 % de aumento para E y 4,0 a 30,0 % de aumento para límite de deformación elástica) o el compatibilizante PP-g-AMA<sub>0,6</sub> (de 1,0 a 9,0 % en peso) (5,0 a 10,0 % de aumento para E y 4,0 a 25,0 % de aumento para límite de deformación elástica).
- 10 • La rigidez (E) y el límite de deformación elástica de microcompuestos que utilizan compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención es mayor que el microcompuesto similar sin compatibilizante (10,0 a 20,0 % de aumento para E y 4,0 a 30,0 % de aumento para límite de deformación elástica).
- 15 • La rigidez (E) y el límite de deformación elástica de los microcompuestos que utilizan compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención crecen en mayor proporción cuando aumenta la composición del compatibilizante de 1,0 a 9,0 % en peso comparado con el aumento de E y límite de deformación elástica de los microcompuestos que utilizan el compatibilizante PP-g-AMA<sub>0,6</sub> en el mismo intervalo de composición.
- Los microcompuestos que se obtienen utilizando compatibilizantes de esta invención pueden ser aplicados en áreas donde los requerimientos de rigidez sean similares o más exigentes que las áreas de aplicación de los microcompuestos obtenidos utilizando el compatibilizante PP-g-AMA.

### Ejemplo 5

- 20 Metodología para la obtención de combinaciones de poliolefinas y utilizando compatibilizante PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención.

Los componentes de las combinaciones de poliolefinas son: i) poliolefinas; ii) elastómeros sin modificar o elastómeros modificados; iii) compatibilizantes de esta invención; y iv) antioxidante.

i) Poliolefinas: polipropileno comerciales Ziegler-Natta de la Tabla 5.

- 25 ii) Elastómeros no modificados: a) no metalocénicos: copolímeros de etileno-1-octeno (Engage) y copolímero de estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno (SEBS); y b) metalocénicos: copolímero de etileno-co-1-hexeno (PEC<sub>6</sub>), y copolímero de etileno-co-1-octadeceno (PEC<sub>18</sub>) (Tabla 12).

Además se utilizaron elastómeros modificados como compatibilizantes adicionales para lograr una mejor

homogenización de las fases en la combinación de poliolefina, y estos comprenden el injerto de AIT (0,7 % de injerto) al elastómero (EL-g-AIT) como Eng-g-AIT o SEBS-g-AIT o PEC<sub>6</sub>-g-AIT o PEC<sub>18</sub>-g-AIT.

iii) Compatibilizantes de esta invención: PP-g-AIT o PP-g-MODIT.

iv) Antioxidantes: beta-hidroxitolueno (BHT) o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1, de la firma Petroquim S.A.

**Tabla 12.** Peso molecular (*P<sub>m</sub>*) y polidispersidad (*P<sub>d</sub>*) e incorporación de elastómeros utilizados en esta invención.

<b>Elastómero</b>	<b><i>P<sub>m</sub></i> (g/mol)</b>	<b><i>P<sub>d</sub></i> <i>P<sub>m</sub>/M<sub>n</sub></i></b>	<b><i>Incorporación</i> ( % mol)</b>
PEC6	60 000	1,7	19,4
PEC18	71 000	2,0	12,2
Engage	94 000	2,6	n.a.
<b>SEBS</b>	42 000	1,1	n.a.
n.a.= no aplicable			

Se describe en este ejemplo las etapas para elaborar combinación a base de PP ZN340, elastómero sin funcionalizar (30 % en peso) y compatibilizante (10 % en peso) PP-g-AIT<sub>0,7</sub> de esta invención y todo para una masa total de 35 gramos equivalente a la capacidad del mezclador discontinuo utilizado, y que comprende:

a) dosificación y mezclado secuencial, en un mezclador discontinuo a 190 °C, 75 rpm y durante 10 minutos bajo una corriente de gas inerte tal como nitrógeno, de los componentes de la combinación:

i) PP ZN340 (20,6 gramos);

ii) compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,7</sub> de esta invención (0,35 gramos);

iii) antioxidante Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en relación 2/1 (0,048 gramos); y

iv) elastómero Engage sin funcionalizar (14,0 gramos).

b) prensado a 5 MPa y 80 °C de la masa resultante del mezclado de los materiales anteriormente mencionados en el mezclador discontinuo para obtener placas prensadas de 1-2 mm de espesor, y

c) trituración del material prensado o combinación resultante en trozos rectangulares de aproximadamente 1 - 3 mm por lado.

El mismo procedimiento es válido para obtener combinaciones a base de PP ZN340 con elastómero como SEBS, PEC<sub>6</sub>, PEC<sub>18</sub>, y compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención. Además se obtuvieron combinaciones a base de PP ZN340, compatibilizante PP-g-AIT<sub>0,6</sub> o PP-g-MODIT<sub>0,5</sub> de esta invención, y con elastómeros funcionalizados como SEBS-g-ITA, PEC<sub>6</sub>-g-ITA y PEC<sub>18</sub>-g-ITA como compatibilizantes adicionales.

Asimismo se obtuvieron, a modo de comparación y con la misma metodología, mezclas de PP-elastómero sin funcionalizar y sin compatibilizante.

Los ensayos mecánicos realizados con PP, elastómeros, mezclas de referencia y combinaciones obtenidas, según detalle en Tabla 13, fueron:

i) ensayos de tracción según Norma ASTM D 638, para determinar propiedades mecánicas de tensión como el módulo elástico (E) en megapascales (MPa), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) en megapascales (MPa) y alargamiento a rotura en %, y

ii) ensayos de resistencia al impacto (Norma ASTM D 256) para determinar la resistencia al impacto (J/m).

**Tabla 13.** Componentes (PP, compatibilizante PP-g-AIT, elastómero compatibilizado EL-g-AIT y elastómero EL) y composición (porcentaje en peso) de mezclas de referencia y combinaciones obtenidas en la invención.

<i>Mezcla</i>	<i>PP ZN340</i>	<i>PP-g-AIT</i>	<i>EL-g-AIT</i>	<i>EL</i>
<b>Referencia PP</b>	100	0	0	0
<b>Referencia EL</b>	0	0	0	100
<b>Referencia 1</b>	70	0	0	30
<b>Combinación 1</b>	60	10	0	30
<b>Combinación 2</b>	60	10	10	20
<b>Combinación 3</b>	70	0	10	20

5 **Tabla 14.** Módulo elástico (E), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) y alargamiento a rotura ( $\epsilon$ ) de combinaciones de PP ZN 340/Eng 70/30 sin compatibilizante y compatibilizados con 10 % en peso de PP-g-AIT y/o Eng-g-ITA.

<i>Mezcla</i>	<i>PP - PP-g-AIT - Eng-g-AIT - Eng (% en peso)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i><math>\sigma_y</math> (MPa)</i>	<i><math>\epsilon</math> (%)</i>
Referencia PP	100 - 0 - 0 - 0	1222 ± 42	32 ± 3	375 ± 88
Referencia EL	0 - 0 - 0 - 100	153 ± 21	5 ± 1	588 ± 66
Referencia 1	70 - 0 - 0 - 30	693 ± 27	27 ± 1	205 ± 80
Combinación 1	60 - 10 - 0 - 30	837 ± 80	16 ± 1	213 ± 68
Combinación 2	60 - 10 - 10 - 20	930 ± 84	31 ± 2	181 ± 61
<b>Combinación 3</b>	70 - 0 - 10 - 20	780 ± 56	28 ± 3	206 ± 21

**Tabla 15** Módulo elástico (E), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) y alargamiento a rotura ( $\epsilon$ ) de combinaciones de PP ZN 340/Eng 70/30 sin compatibilizante y compatibilizados con 10 % en peso de PP-g-MODIT y/o Eng-g-MODIT.

<i>Mezcla</i>	<i>PP - PP-g-MODIT - Eng-g-MODIT - Eng (% en peso)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i><math>\sigma_y</math> (MPa)</i>	<i><math>\epsilon</math> (%)</i>
Referencia PP	100 - 0 - 0 - 0	1222 ± 42	32 ± 3	375 ± 88
Referencia EL	0 - 0 - 0 - 100	153 ± 21	5 ± 1	588 ± 66

(continuación)

10

<i>Mezcla</i>	<i>PP - PP-g-MODIT - Eng-g-MODIT - Eng (% en peso)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i><math>\sigma_y</math> (MPa)</i>	<i><math>\epsilon</math> (%)</i>
Referencia 1	70 - 0 - 0 - 30	693 ± 27	27 ± 1	205 ± 80
Combinación 1	60 - 10 - 0 - 30	722 ± 40	20 ± 1	122 ± 2
Combinación 2	60 - 10 - 10 - 20	840 ± 30	23 ± 1	117 ± 5
<b>Combinación 3</b>	70 - 0 - 10 - 20	739 ± 29	21 ± 1	137 ± 13

**Tabla 16.** Módulo elástico (E), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) y alargamiento a rotura ( $\epsilon$ ) de combinaciones de PP ZN340/SEBS 70/30 sin compatibilizante y compatibilizados con 10 % en peso de PP-g-AIT y/o SEBS-g-ITA.

<i>Mezcla</i>	<i>PP - PP-g-AIT - SEBS-g-AIT - SEBS</i> <i>(% en peso)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i><math>\sigma_y</math> (MPa)</i>	<i><math>\epsilon</math> (%)</i>
Referencia PP	100 - 0 - 0 - 0	1222 ± 42	32 ± 3	375 ± 88
Referencia EL	0 - 0 - 0 - 100	6 ± 1	12 ± 2	623 ± 85
Referencia 1	70 - 0 - 0 - 30	790 ± 1	25 ± 2	266 ± 32
Combinación 1	60 - 10 - 0 - 30	865 ± 20	23 ± 3	172 ± 30
Combinación 2	60 - 10 - 10 - 20	985 ± 67	24 ± 1	53 ± 12
<b>Combinación 3</b>	70 - 0 - 10 - 20	906 ± 18	26 ± 2	133 ± 33

5 **Tabla 17.** Módulo elástico (E), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) y alargamiento a rotura ( $\epsilon$ ) de combinaciones de ZN 340/PEC6 70/30 sin compatibilizante y compatibilizados con 10 % en peso de PP-g-AIT y/o PEC6-g-AIT.

<i>Material</i>	<i>PP - PP-g-AIT - PEC6-g-AIT - PEC6</i> <i>(% en peso)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i><math>\sigma_y</math> (MPa)</i>	<i><math>\epsilon</math> (%)</i>
Referencia PP	100 - 0 - 0 - 0	1222 ± 42	32 ± 3	375 ± 88
Referencia EL	0 - 0 - 0 - 100	23 ± 11	3 ± 1	982 ± 100
Referencia 1	70 - 0 - 0 - 30	653 ± 60	18 ± 1	346 ± 26
Combinación 1	60 - 10 - 0 - 30	675 ± 22	17 ± 2	380 ± 42
Combinación 2	60 - 10 - 10 - 20	724 ± 60	19 ± 1	389 ± 27
<b>Combinación 3</b>	70 - 0 - 10 - 20	698 ± 73	18 ± 1	369 ± 56

**Tabla 18.** Módulo elástico (E), límite de deformación elástica ( $\sigma_y$ ) y alargamiento a rotura ( $\epsilon$ ) de combinaciones de PP ZN340/PEC18 70/30 sin compatibilizante y compatibilizados con 10 % en peso de PP-g-AIT y/o PEC18-g-AIT.

<i>Mezcla</i>	<i>PP - PP-g-AIT - PEC18-g-AIT - PEC18</i> <i>(% en peso)</i>	<i>E (MPa)</i>	<i><math>\sigma_y</math> (MPa)</i>	<i><math>\epsilon</math> (%)</i>
Referencia PP	100 - 0 - 0 - 0	1222 ± 42	32 ± 3	375 ± 88
Referencia EL	0 - 0 - 0 - 100	39 ± 42	n.d.*	643 ± 70
Referencia 1	70 - 0 - 0 - 30	804 ± 41	19 ± 1	40 ± 48
Combinación 1	60 - 10 - 0 - 30	799 ± 79	19 ± 2	79 ± 51
Combinación 2	60 - 10 - 10 - 20	917 ± 63	22 ± 1	80 ± 60
<b>Combinación 3</b>	70 - 0 - 10 - 20	886 ± 55	19 ± 1	76 ± 34
* n.d.= no determinado				

**Tabla 19.** Resistencia al impacto (J/m) de las combinaciones de PP ZN340/Elastómero usando PP y/o elastómero funcionalizado con AIT como compatibilizante.

<b>Mezcla</b>	<b>PP- PP-g-AIT - EL-g-AIT- EL (% en peso)</b>	<b>PEC6</b>	<b>PEC18</b>	<b>Eng</b>	<b>SEBS</b>
Referencia PP	100 - 0 - 0 - 0	20 ± 3	20 ± 3	20 ± 3	20 ± 3
Referencia 1	70 - 0 - 0 - 30	107 ± 7	30 ± 4	42 ± 3	62 ± 30
Combinación 1	60 - 10 - 0 - 30	109 ± 10	33 ± 3	51 ± 16	92 ± 22
Combinación 2	60 - 10 - 10 - 20	115 ± 30	35 ± 2	62 ± 10	110 ± 21
<b>Combinación 3</b>	70 - 0 - 10 - 20	101 ± 35	35 ± 2	53 ± 14	90 ± 19

5 De acuerdo con los ensayos mecánicos de las combinaciones a base de poliolefinas y compatibilizantes de esta invención se puede establecer que existe:

- Aumento de rigidez o módulo elástico (E) (5,0 a 20,0 % aumento) y alargamiento a rotura (10,0 a 90,0 % de aumento) al utilizar el compatibilizantes PP-g-AIT o PP-g-MODIT de esta invención en la obtención de la combinación PP-EL.
- 10 • Aumento de rigidez (E) (10,0 a 35,0 % de aumento), límite de deformación elástica (5,0 a 15,0 % de aumento) y alargamiento a rotura (12,0 a 90,0 % de aumento) cuando se añade el o los elastómeros funcionalizados con el monómero ácido itacónico como compatibilizantes adicionales respecto a la combinación PP-EL.
- Mayor rigidez (E) de la combinación PP-EL (25 % de aumento) al utilizar un elastómero de cadena lateral más larga según el orden PP/PEC<sub>6</sub> < PP/Engage < PP/PEC<sub>18</sub>.
- 15 • Un aumento de resistencia al impacto (10,0 a 80,0 %) al añadir los elastómeros funcionalizados a la combinación PP-EL.
- Mayor resistencia al impacto (10,0 a 50,0 % de aumento) para combinaciones PP-EL que contienen compatibilizante de esta invención, PP-g-AIT<sub>x</sub>, que aquellas combinaciones PP-EL que no contienen esos compatibilizantes.
- 20 • Las combinaciones que se obtienen utilizando compatibilizantes de esta invención pueden ser aplicados en áreas donde los requerimientos de rigidez y alargamiento a rotura son más exigentes que las áreas de aplicación de las combinaciones sin compatibilizante.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Compatibilizante basado en poliolefinas CARACTERIZADO por que está constituido por: poliolefinas injertadas en estado fundido con ácido itacónico (AIT) o su derivado monoctadecilitaconato (MODIT), con un grado de injerto en el intervalo entre 0,5 % y 2,0 %, con un nivel de reproducibilidad menor del 10 % para cualquier grado de injerto dentro de dicho intervalo y sin degradación apreciable de las poliolefinas.
2. Compatibilizante de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO por que la poliolefina se refiere a compuestos a base de homopolímeros de etileno así como copolímeros de etileno o propileno con alfa olefinas.
3. Compatibilizante de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO por que el polipropileno es un polipropileno heterofásico u homopolímero de polipropileno con un índice de fluidez entre 1,8 y 26,0.
- 10 4. Proceso para obtener el compatibilizante de las reivindicaciones 1 a 3 CARACTERIZADO por que comprende las siguientes etapas:
- a) dosificación y mezclado, en un mezclador discontinuo, a 180 - 195 °C, 75 - 90 rpm y durante 10 - 15 minutos y bajo una corriente de gas inerte tal como nitrógeno, de:
- i) poliolefina en estado fundido,
- 15 ii) ácido itacónico (AIT) o su derivado monoctadecilitaconato (MODIT),
- iii) iniciador tal como peróxido de dicumilo, y
- iv) antioxidante tal como beta-hidroxitolueno (BHT) o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) en una relación 2/1,
- 20 b) prensar la masa resultante de la etapa (a) a una presión de 4 - 6 MPa, en un intervalo de temperatura de 60 - 80 °C para obtener laminados de 1-2 mm de espesor, y
- c) triturar el material prensado de la etapa (b) en trozos rectangulares de aproximadamente 1 - 3 mm por lado,
- d) determinar cuantitativamente el porcentaje en peso de injerto real de AIT o MODIT en PP en las láminas y/o películas obtenidas en la etapa (c) mediante análisis infrarrojo, y donde no se produce una degradación apreciable de las poliolefinas.
- 25 5. Proceso para obtener el compatibilizante de acuerdo con la reivindicación 4, CARACTERIZADO por que: la poliolefina es polipropileno (PP) y está en el intervalo de 90 - 99 % en peso; el ácido itacónico (AIT) o su derivado monoctadecilitaconato (MODIT), está en un intervalo de 1 - 5 % en peso; el iniciador de peróxido de dicumilo está en el intervalo de 0,5 - 1,0 % en peso; y
- 30 los antioxidantes tales como beta-hidroxitolueno o Pentaeritriol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato] (Irganox 1010<sup>®</sup>) y Tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito (Irgafox 168) están en un intervalo de 0,02 - 0,03 % en peso.
6. Uso del compatibilizante de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO por que este se emplea en la obtención de nanocompuestos, microcompuestos y combinaciones a base de poliolefinas.