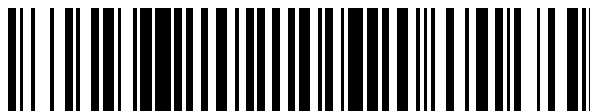


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 252**

21 Número de solicitud: 201630450

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

C08J 11/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

11.04.2016

30 Prioridad:

18.08.2015 TH 1503001248

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.02.2017

71 Solicitantes:

**PTT GLOBAL CHEMICAL PUBLIC COMPANY
LIMITED (100.0%)**

**No. 555/1 Energy Complex, Building A, 14th -
18th Floor, Vibhavadi Rangsit Road,
10900 Chatuchak, Chatuchak, Bangkok TH**

72 Inventor/es:

**CHUENCHEEP, Worawat;
LERDPRAPAPONG, Piyada y
KANOKNUKULCHAI, Kataguna**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **UN PROCESO PARA LA SEPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE CARBÓN A PARTIR DE UNA RESINA DE POLIOLEFINA**

57 Resumen:

Un proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina. La presente invención se refiere a un proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina. Dicho proceso se caracteriza porque comprende la etapa de empaquetado de diatomita con un tamaño de partícula entre 5 y 100 μm en una columna cromatográfica hasta obtener una densidad de 0,1 a 1,0 g/cm^3 . La columna cromatográfica se calienta entonces hasta una temperatura de al menos 120 $^{\circ}\text{C}$. Después de eso, se añade del 0,01 al 0,30 % en p/v de solución de poliolefina caliente a la columna. A continuación, se añade el disolvente orgánico a la columna y se recoge la solución de poliolefina que sale.

ES 2 602 252 A1

UN PROCESO PARA LA SEPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NEGRO DE CARBÓN
A PARTIR DE UNA RESINA DE POLIOLEFINA

DESCRIPCIÓN

Sumario de la invención

5 La presente invención divulga un proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina, caracterizado por que dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- (a) empaquetar diatomita con un tamaño de partícula entre 5 y 100 μm en una columna cromatográfica hasta obtener una densidad de 0,1 a 1,0 g/cm^3 ;
- 10 (b) calentar la columna a una temperatura de al menos 120 $^{\circ}\text{C}$;
- (c) añadir del 0,01 al 0,30 % en p/v de la solución de poliolefina caliente a la columna;
- (d) añadir disolvente orgánico a la columna, y recoger la solución de poliolefina que sale.

Campo de la invención

15 La presente invención se refiere a un proceso químico, especialmente a la parte del proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina.

Antecedentes de la invención

20 El negro de carbón es un aditivo importante para las resinas de poliolefina en la producción de tuberías de agua a alta presión. El negro de carbón se puede usar como estabilizante ligero de polietileno. Por otra parte, también se puede usar como colorante y aditivo conductor para la poliolefina.

25 Para la investigación y el desarrollo de poliolefinas que tengan buenas propiedades, la cromatografía de permeación en gel (GPC) es una técnica importante para el análisis del peso molecular y la microestructura del polímero, dando lugar a una síntesis de polímero con un peso o una microestructura molecular deseados.

30 Sin embargo, el análisis de la resina de poliolefina que comprende negro de carbón por GPC no se puede realizar directamente porque el negro de carbón tiene un tamaño de nanopartículas que puede llegar a atascar y causar daños en la columna de GPC. Además, el negro de carbón provoca interferencias con el análisis, produciendo errores en el resultado obtenido. Por estas razones, es extremadamente importante la separación del negro de carbón del polímero antes del análisis.

35 La filtración directa de la mezcla de negro de carbón y poliolefina caliente usando un equipo de filtración se desveló en las patentes de Estados Unidos n.º 3.232.891, 4.123.235 y 4.295.867. Dicho proceso de separación tiene la desventaja de que el tamaño de negro de carbón que tiene nanopartículas consigue atravesar el papel de filtro. Por otra parte, se

comprobó que parte del polietileno se puede eliminar en la filtración con el negro de carbón. Esto provoca errores cruciales en el análisis del peso molecular de la poliolefina procedente de la separación.

5 La centrifugación para separar el negro de carbón a partir de una resina de poliolefina mientras está caliente no puede proporcionar una buena eficacia, debido a que parte del negro de carbón con un tamaño de nanopartículas no puede sedimentar y se separa de la solución de poliolefina.

10 Por dichas razones, esta invención tiene por objeto separar nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina para el análisis del peso molecular y la microestructura de la poliolefina mediante la técnica de GPC.

Descripción detallada de la invención

Esta invención describe un proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina para el análisis de la poliolefina mediante la técnica de GPC, que se puede describir de acuerdo con las siguientes realizaciones.

15 Cualquier aspecto mostrado en este documento está previsto que incluya otros aspectos de esta invención, a menos que se indique lo contrario.

Todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el significado que entienden los expertos en la materia, a menos que se haya definido de otro modo.

20 Cualquier instrumento, dispositivo, método o producto químico mencionado en este documento, a menos que se indique lo contrario, significa cualquier instrumento, dispositivo, método o producto químico que el experto en la materia en este campo usa o pone en práctica de forma general, a menos que se indique que son herramientas, dispositivos, métodos o productos químicos específicos exclusivos de esta invención.

25 El uso de nombres o pronombres en singular cuando se usan con "que comprende" en las reivindicaciones y/o en la memoria descriptiva, significa "uno" y también incluirá "uno o más", "al menos uno", y "uno o más de uno".

30 Todas las composiciones y/o métodos descritos y reivindicados en esta solicitud está previsto que cubran los aspectos de la invención obtenidos de la realización, funcionamiento, modificación, o variación de cualquier factor sin experimentaciones que sean significativamente diferentes de esta invención, y se obtienen los mismos que tienen propiedades, utilidades, ventajas y resultados similares a los aspectos de la presente invención según los expertos en la materia incluso sin que se indique específicamente en las reivindicaciones. Por lo tanto, la sustitución o la similitud con los aspectos de la presente
35 invención, incluyendo cualquier modificación o cambio menor que pueda ser evidente para el experto en la materia en este campo se considerarán bajo la intención, concepto y ámbito

de esta invención, tal como aparece en las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de esta solicitud, el término "aproximadamente" usado para indicar cualquier valor que aparezca o se exprese en el presente documento se puede variar o modificar, variación o modificación que puede ser el resultado del error de los instrumentos y métodos usados para determinar varios valores.

A continuación se muestran realizaciones de la invención sin intención de que limiten cualquier ámbito de la invención.

Esta invención se refiere al proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina, caracterizado por que dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- (a) empaquetar diatomita con un tamaño de partícula entre 5 y 100 μm en una columna cromatográfica hasta obtener una densidad de 0,1 a 1,0 g/cm^3 ;
- (b) calentar la columna a una temperatura de al menos 120 $^{\circ}\text{C}$;
- (c) añadir del 0,01 al 0,30 % en p/v de la solución de poliolefina caliente a la columna;
- (d) añadir disolvente orgánico a la columna, y recoger la solución de poliolefina que sale.

En una realización, la diatomita preferida tiene un tamaño de partícula de entre 30 y 50 μm .

En una realización, la densidad de la diatomita empaquetada en la columna está entre 0,1 y 1,0 g/cm^3 y preferentemente está entre 0,3 y 0,5 g/cm^3 .

En una realización, la etapa de empaquetado de diatomita en la columna cromatográfica se puede seleccionar entre, pero no está limitada a empaquetado seco o empaquetado en suspensión, o se puede empaquetar con una combinación de empaquetado seco y en suspensión.

En la etapa (a) de empaquetado de diatomita, además puede comprender el lavado de diatomita dejando que el disolvente orgánico atraviese la columna.

En una realización, en la etapa (b), la columna se calienta a una temperatura de al menos 120 $^{\circ}\text{C}$. Preferentemente, la temperatura de la columna en la etapa (b) está entre 130 y 150 $^{\circ}\text{C}$.

En una realización, la concentración de la solución de poliolefina caliente en la etapa (c) está entre el 0,01 y el 0,30 % en p/v, preferentemente está entre el 0,05 y el 0,15 % en p/v.

Preferentemente, la temperatura de la solución de poliolefina caliente en la etapa (c) se encuentra en un intervalo no inferior o no superior a 10 $^{\circ}\text{C}$ de la temperatura de la columna en la etapa (b).

En una realización, el volumen del disolvente orgánico añadido en la etapa (d) es de

1 a 3 veces el volumen de la solución de poliolefina caliente en la etapa (c).

En cada etapa del proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con esta invención, a menos que se especifique, el disolvente orgánico en cualquiera de cada una de las etapas se puede
5 seleccionar entre hidrocarburos halo-aromáticos o una mezcla de dichos disolventes orgánicos. Preferentemente, el disolvente orgánico se puede seleccionar entre 1,2,4-triclorobenceno (TCB), orto-diclorobenceno (o-DCB), o una mezcla de dichos disolventes orgánicos.

En una realización, la resina de poliolefina se puede seleccionar entre, pero no está
10 limitada a, polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno y una α -olefina que tiene de C3 a C20, copolímero de polipropileno y una α -olefina que tiene de C4 a C20, o una mezcla de dichas resinas de poliolefina.

Los siguientes ejemplos tienen solamente como objetivo explicar la presente invención, y no ser una limitación de esta invención de ninguna manera.

15 Separación de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina mediante un proceso de comparación

La separación de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina mediante un proceso de comparación se inició disolviendo la resina de polietileno en disolvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a una temperatura de 130-150 °C hasta obtener una concentración de
20 polietileno del 0,1 % en p/v aproximadamente. A continuación, se realiza la filtración bombeando la solución preparada para que atravesase el filtro de 1 μ m equipado con Agilent PL-SP 260VS a una temperatura de 140-150 °C y recoger el filtrado y analizar la cantidad de carbono en el filtrado usando análisis termogravimétrico (TGA).

25 Separación de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina usando el proceso de esta invención

La separación de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina usando el proceso de esta invención se puede realizar empaquetando lana de vidrio y diatomita (Celite® 545) en una columna cromatográfica que tiene un diámetro de 1 cm. La densidad de la diatomita en la columna estaba entre 0,35-0,5 g/cm³. Dicha columna se calentó a 130-
30 150 °C y la diatomita se lavó con 20 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a la misma temperatura. A continuación, se añadió a la columna a la misma temperatura el 0,05-0,15 % en p/v de la muestra de copolímero de polietileno/butano compuesto con negro de carbón en una solución de 1,2,4-triclorobenceno, se aclaró con disolvente orgánico, y se recogió la solución que pasa a través de la columna y se analizó para la cantidad de carbono usando
35 análisis termogravimétrico (TGA).

Análisis cuantitativo de negro de carbón en el polímero usando TGA

La cantidad de negro de carbón se puede analizar usando el Analizador termogravimétrico NETZSCH TG 209 F1 Libra® en las siguientes condiciones.

La **Tabla 1** muestra las condiciones del análisis cuantitativo de negro de carbón usando análisis termogravimétrico (TGA).

	Condiciones experimentales		
	Intervalo de temperatura (°C)	Gradiente térmico (°C/min)	Gas (Tasa de alimentación)
1	25-550	20	N ₂ (20 ml/min)
2	550-900	20	O ₂ (20 ml/min)

5

Análisis del peso molecular de la poliolefina mediante GPC

El peso molecular de la poliolefina se determinó mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) Polymer Char usando el detector de IR y la columna 3 PLgel 10 µm MIXED-B. El análisis se realizó a 140 °C usando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente de aclarado y usando el método de ensayo de la norma ASTM D6474.

10

Efecto de la filtración de negro de carbón y resultado del análisis del peso molecular

La **Tabla 2** muestra la cantidad de negro de carbón en una solución de polietileno antes y después de la filtración.

Ejemplo de polímero	Cantidad de negro de carbón en la solución de polímero (% en peso)
Resina de polietileno	0,0
Resina de polietileno compuesta de negro de carbón	2,2
Filtrada a través de Celite® 545	0,0
Filtrada a través de filtro de 1 µm (1 vez)	1,6
Filtrada a través de filtro de 1 µm (2 veces)	1,2

15

La Tabla 2 y las Figuras 1-5 muestran los resultados del análisis cuantitativo de negro de carbón en la resina de polietileno usando TGA. A partir del análisis, se comprobó que el proceso de separación de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la invención que se debe filtrar a través de Celite® 545 puede eliminar todo el negro de carbón en la muestra de polietileno. No obstante la separación de negro de carbón

20

de acuerdo con el experimento comparativo que se filtra a través de un filtro de 1 μm no puede eliminar todo el negro de carbón del polietileno, a pesar de realizar la filtración dos veces.

Resultados del análisis del peso molecular de la solución de poliolefina después de la separación de negro de carbón

5

La Tabla 3 y la Figura 6 muestran el resultado del análisis del peso molecular de la resina de polietileno que no está compuesta de negro de carbón y resina de polietileno compuesta de negro de carbón después de filtrar con Celite® 545 usando GPC. Se comprobó que el polietileno del que se había eliminado el negro de carbón usando Celite®
 10 545 y el polietileno con la misma calidad que no se había compuesto con negro de carbón no mostraron ninguna diferencia significativa en las características del peso molecular y de la distribución del peso molecular. Por lo tanto, se puede resumir que la separación de negro de carbón a partir de una resina de polietileno usando el proceso según la presente invención puede separar el negro de carbón del polímero sin provocar errores en el análisis
 15 de peso molecular del polímero después de la separación.

La Tabla 3 muestra resina de polietileno que no se ha compuesto con negro de carbón y resina de polietileno compuesta de negro de carbón después de filtrarse con Celite® 545.

	Mn	Pm	Mz	MWD
Resina de polietileno sin negro de carbón	9713	236.908	1.280.344	24
Polietileno compuesto con negro de carbón filtrado a través de Celite® 545	10376	234.161	1.165.172	23

20 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra el % en peso de negro de carbón en la resina de polietileno usando la técnica de TGA.

La Figura 2 muestra el % en peso de negro de carbón en la resina de polietileno compuesta de negro de carbón usando la técnica de TGA.

25

La Figura 3 muestra el % en peso de negro de carbón en la resina de polietileno compuesta de negro de carbón después de filtrarse con Celite® 545, usando la técnica de TGA.

La Figura 4 muestra el % en peso de negro de carbón en la resina de polietileno compuesta de negro de carbón después de filtrarse con un filtro de 1 μm , usando la técnica
 30 de TGA.

La Figura 5 muestra el % en peso de negro de carbón en la resina de polietileno compuesta de negro de carbón después de filtrarse con un filtro de 1 μm para la segunda vez, usando la técnica de TGA.

5 La Figura 6 muestra el peso molecular de la resina de polietileno sin negro de carbón y la resina de polietileno compuesta de negro de carbón después de filtrarse con Celite® 545.

Mejor modo de la invención

El mejor modo o la realización preferida de la invención es como se indica en la descripción de la invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina, caracterizado por que dicho proceso comprende las siguientes etapas:
 - 5 (a) empaquetar diatomita con un tamaño de partícula entre 5 y 100 μm en una columna cromatográfica hasta obtener una densidad de 0,1 a 1,0 g/cm^3 ;
 - (b) calentar la columna a una temperatura de al menos 120 $^{\circ}\text{C}$;
 - (c) añadir del 0,01 al 0,30 % en p/v de la solución de poliolefina caliente a la columna;
 - 10 (d) añadir disolvente orgánico a la columna, y recoger la solución de poliolefina que sale.

2. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la diatomita tiene un tamaño de partícula de entre 30 y 50 μm .
15

3. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la densidad de la diatomita en la columna en la etapa (a) está entre 0,3 y 0,5 g/cm^3 .

- 20 4. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de la columna en la etapa (b) está entre 130 y 150 $^{\circ}\text{C}$.

5. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de la solución de poliolefina caliente en la etapa (c) está entre el 0,05 y el 0,15 % en p/v.
25

6. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de la solución de poliolefina caliente en la etapa (c) está en un intervalo no inferior o no superior a 10 $^{\circ}\text{C}$ de la temperatura de la columna en la etapa (b).
30

7. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el volumen del disolvente orgánico añadido en la etapa (d) es de 1 a 3 veces el volumen de la solución de poliolefina caliente en la etapa (c).
35

8. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente orgánico en cualquiera de cada una de las etapas se selecciona entre hidrocarburos halo-aromáticos o una mezcla de dichos disolventes orgánicos.
- 5
9. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el disolvente orgánico se selecciona entre 1,2,4-triclorobenceno (TCB), orto-diclorobenceno (o-DCB), o una mezcla de dichos disolventes orgánicos.
- 10
10. El proceso para la separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de poliolefina se selecciona entre polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno y una α -olefina que tiene de C3 a C20, copolímero de polipropileno y una α -olefina que tiene de C4 a C20, o una mezcla de dichas resinas de poliolefina.
- 15

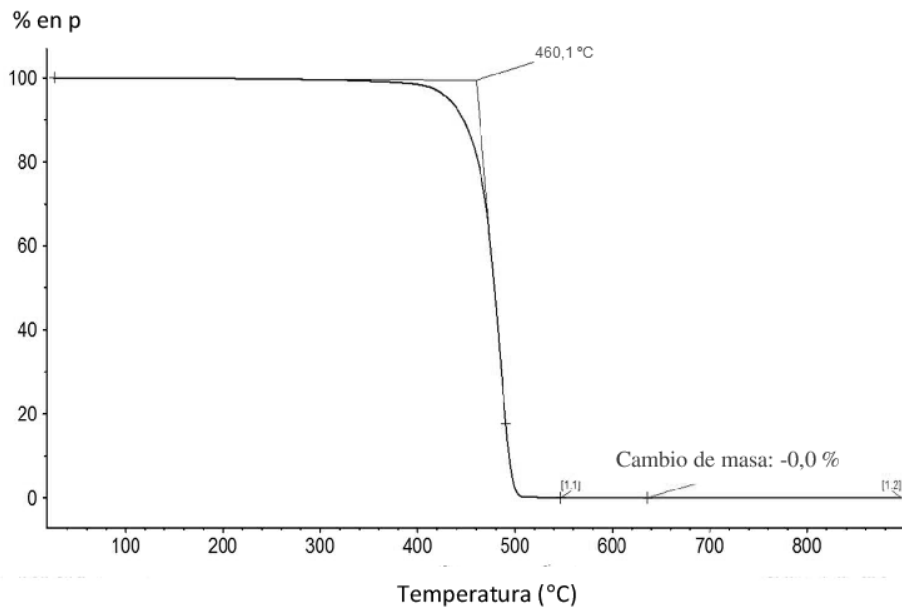


Figura 1

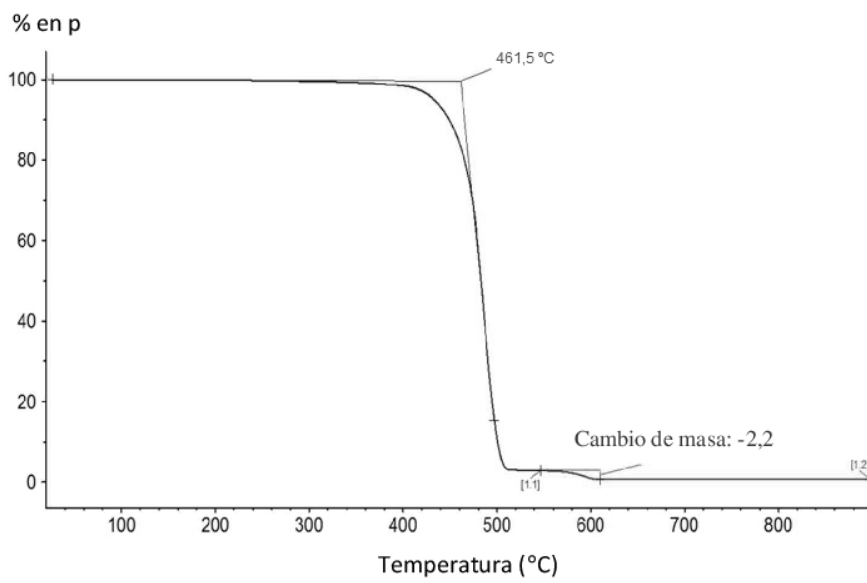


Figura 2

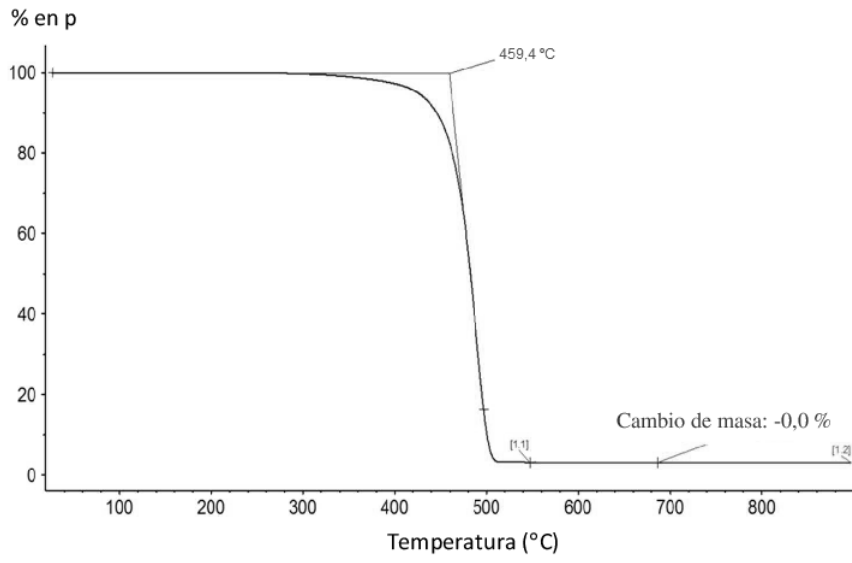


Figura 3

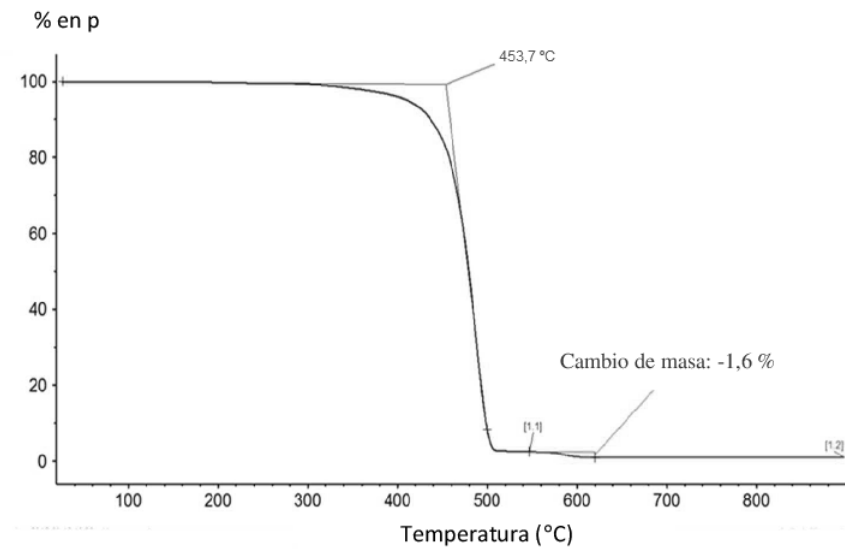


Figura 4

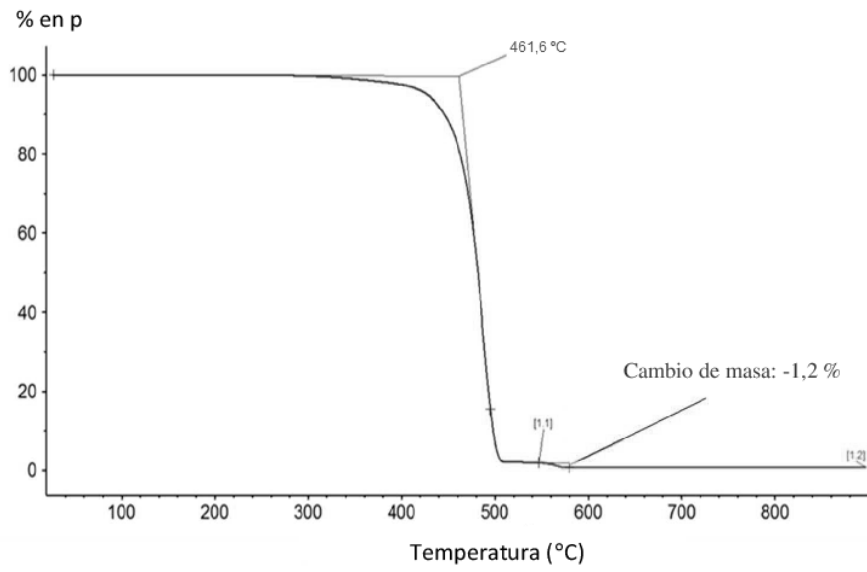


Figura 5

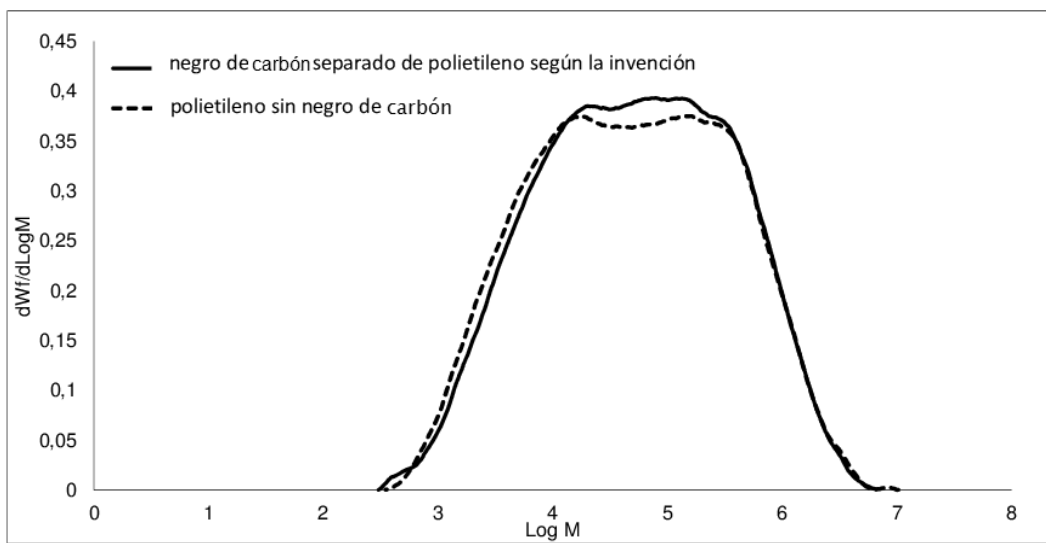


Figura 6



- ②① N.º solicitud: 201630450
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.04.2016
 ③② Fecha de prioridad: **18-08-2015**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MATADOR RUBBER s.r.o. "Test Methods of Rubber Materials and Products" 2007 [online] Recuperado el 06-06-2016. Recuperado de Internet http://laroverket.com/test-methods-of-rubber-materials-products/; página; página 15.	1-10
A	US 4191542 A (CHENG PAUL J) 04/03/1980, columna 1, líneas 30 - 50.	1-10
A	US 3276995 A (MCDONALD JR GRAHAM BELL) 04/10/1966, reivindicaciones 1-2.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 06.06.2016</p>	<p>Examinador V. Balmaseda Valencia</p>	<p>Página 1/4</p>
---	--	------------------------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C08J11/00 (2006.01)

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

C01B, B82Y, C08J

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.06.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MATADOR RUBBER s.r.o. "Test Methods of Rubber Materials and Products"	2007
D02	US 4191542 A (CHENG PAUL J)	04.03.1980
D03	US 3276995 A (MCDONALD JR GRAHAM BELL)	04.10.1966

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

El objeto de la invención es un proceso de separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina.

El documento D01, relativo a los distintas técnicas de análisis de los cauchos, describe como para la identificación de polímeros en vulcanizados por espectroscopia infrarroja se realiza un análisis semi-cuantitativo que comprende la eliminación del negro de carbón mediante disolución de la muestra en o-diclorobenceno y separación del mismo empleando una columna cromatográfica (página 15).

En el documento D02 se describe un proceso de filtración de negro de carbón en una corriente gaseosa utilizando una bolsa de teflón. En concreto, dicho proceso se optimiza controlando los tiempos de filtrado en función del tiempo crítico (columna 1, líneas 30-50).

El documento D03 divulga un proceso de eliminación de partículas de negro de carbón en un medio acuoso que comprende añadir un líquido inmiscible afín a las partículas de carbón, aglomerar dichas partículas y separarlas de la corriente acuosa (reivindicaciones 1-2).

Ninguno de los documentos D01-D03 ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un proceso de separación de nanopartículas de negro de carbón a partir de una resina de poliolefina que comprenda el uso de una columna cromatográfica con un relleno de diatomita y cuyo tamaño de partícula está comprendido entre 5 y 100 micrómetros. Además, dicho proceso no sería obvio para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-9 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)