

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 029**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2013 PCT/EP2013/068506**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014 WO2014037522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2013 E 13759510 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2892954**

54 Título: **Composición de nanocomposite**

30 Prioridad:

06.09.2012 BE 201200586

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

27.06.2017

73 Titular/es:

**NMC S.A. (100.0%)
Gert-Noël-Strasse
4731 Eynatten, BE**

72 Inventor/es:

**MAYERES, JEAN-PIERRE;
WOSCHEK, GUY;
JOB, DENIS;
FOUAD, LAOUTID;
PERSENAIRE, OLIVIER;
DUBOIS, PHILIPPE GHISLAIN y
BONNAUD, LEILA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 620 029 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

Composición de nanocomposite

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a composiciones de nanocomposite, a espumas que comprenden estas composiciones de nanocomposite, a un procedimiento para producir las mismas, así como a su uso para la fabricación de artículos manufacturados.

Estado de la técnica

10 El comportamiento al fuego y la resistencia al fuego son parámetros esenciales que se han de tener en cuenta durante el desarrollo de un material. En particular en el caso de los materiales termoplásticos que se usan un numerosos objetos de la vida cotidiana y que, por tanto, deben presentar un riesgo mínimo para la seguridad de los usuarios. Los polímeros termoplásticos son bien conocidos por ser inflamables y poco resistentes al fuego. Se deben modificar, por tanto, a fin de prevenir o al menos retardar el incendio.

15 En las pruebas de mejora de la resistencia al fuego y del comportamiento al fuego se han ensayado diversos materiales termoplásticos. En particular, el uso de aditivos tales como agentes retardantes de llama en materiales termoplásticos está bastante generalizado. En este caso existen diferentes tipos de agentes retardantes de llama. Se puede tratar, entre otros, de compuestos de tipo mineral, compuestos organohalogenados o compuestos organofosforados. Estos retardantes de llama pueden presentar diferentes efectos según los polímeros a los que van asociados.

20 La adición de nanopartículas de arcilla como aditivos (nanocargas inorgánicas) a mezclas de polímeros se ha estudiado también. En un primer momento, la adición de nanopartículas de arcilla a mezclas de polímeros se había contemplado con el fin de reforzar las capacidades mecánicas de los materiales obtenidos. No obstante, este aspecto no se ha profundizado a la vista de los problemas de dispersión de estas nanopartículas de arcilla que se producían en estas mezclas. Las nanopartículas de arcilla reagrupan diferentes tipos de arcilla que se caracterizan en particular por su estructura. Se pueden calificar como nanopartículas de arcilla las partículas de: caolín, montmorillonita, sepiolita, halosita, clorita, etc.

25 Más recientemente, se han evaluado las propiedades de resistencia al fuego y/o comportamiento al fuego de mezclas que comprenden polímeros termoplásticos con nanopartículas de arcillas. En particular, determinados estudios se han interesado por las propiedades de la montmorillonita y de la sepiolita.

30 Diversos documentos del estado de la técnica han evaluado la influencia de la montmorillonita y de la sepiolita sobre las capacidades de inflamabilidad y/o de resistencia al fuego de mezclas de polímeros termoplásticos. González y col. («Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites», *Polymer degradation and Stability* 97 (2012) 248-256) comparan en este estudio las propiedades de un nanocomposite constituido por ácido poliláctico asociado a una nanopartícula de arcilla que puede ser la montmorillonita modificada o la sepiolita. Este estudio demuestra que el nanocomposite que comprende el PLA y la sepiolita presenta peores resultados en cuanto a la resistencia al fuego que el nanocomposite que comprende el PLA y la montmorillonita organomodificada, en particular en cuanto a la carbonización del nanocomposite. Esto se explica en particular por el hecho de que las redes entre los canales de la sepiolita acumularían el calor y podrían constituir una fuente de calor que aceleraría la descomposición en asociación con la fuente de calor externa (página 254, columna derecha, líneas 2-6). Del mismo modo, Oddes y col. («Nanocomposites à base de sépiolite: Influence des conditions de mélange et de l'agent compatibilisant sur la dispersion et les propriétés (mécaniques et résistance au feu)», *Projet nanostructures* Febrero 2008) describen que las propiedades de resistencia al fuego de la sepiolita son decepcionantes en un sistema que comprende polipropileno (PP) y polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgAM). Esto sería debido al hecho de que la sepiolita es incapaz de formar una capa de barrera o carbón, entre el material y el oxígeno presente en la atmósfera (página 29, líneas 1-6) debido a su estructura en agujas y no en láminas como la montmorillonita. De manera similar, Tabuani y col. («Polypropylene nanocomposites, Study of the influence of the nanofillers nature on morphology and material properties», *Macromol. Symp*, 2011, 301, 114-127) destacan el hecho de que el nanocomposite que comprende PP, PPgAM y sepiolita no permite obtener la formación de una capa protectora entre el material y el oxígeno, debido a la estructura en agujas de la sepiolita en lugar de la estructura en láminas proporcionada por la montmorillonita. Por tanto, se conoce en el estado de la técnica que las partículas de nanopartículas de arcilla no presentan las mismas propiedades de resistencia térmica y de comportamiento al fuego según su naturaleza y, en particular, según su estructura. Los documentos GB 1.118.723 y US 2010/0120958 describen el uso de nanopartículas modificadas en mezclas de polímeros. El documento WO2012018422 describe el uso de sepiolita natural en mezclas de polímeros.

55 Por tanto, parece necesario desarrollar nuevas composiciones de nanocomposites a base de sepiolita que presenten buenas propiedades al fuego.

Descripción general de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de nanocomposite que comprende una mezcla de polímeros termoplásticos y de nanopartículas de sepiolita que presenta propiedades al fuego mejoradas.

5 La invención tiene también por objeto el procedimiento de fabricación de estas composiciones de nanocomposite, el uso de estas composiciones de nanocomposite, las espumas y los artículos manufacturados obtenidos a partir de estas composiciones de nanocomposite.

De acuerdo con la invención, este objeto se consigue mediante una composición de nanocomposite que comprende una mezcla que contiene al menos un polipropileno (PP), al menos una poliamida (PA), al menos un polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgAM) y nanopartículas de sepiolita.

10 Por polipropileno, se entiende los homopolímeros o los copolímeros de propileno. Se puede tratar de homopolímeros de propileno lineales o ramificados, preferentemente homopolímeros de propileno ramificados. Los copolímeros de propileno pueden ser lineales o ramificados, aleatorios, en bloque, de bloques segmentados o heterofásicos, isotácticos, atácticos o sindiotácticos y/o mezclas de los mismos. En particular, se puede tratar de copolímeros de propileno y de etileno o de copolímeros de propileno y de 1-buteno.

15 La poliamida (PA) es un polímero que comprende una pluralidad de funciones amida (-C(=O)-NH) resultantes de una reacción de policondensación entre las funciones ácido carboxílico y amina. En particular, la poliamida (PA) puede ser la poliamida 6 (PA-6), denominada también nailon 6, que se corresponde con un polímero termoplástico constituido por una pluralidad de motivos de $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n$, o la poliamida 12 (PA-12) fabricada por apertura del ciclo lauril-lactama.

20 El polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgAM) se corresponde con un polímero de propileno tal como el definido previamente injertado con grupos laterales de anhídrido maleico.

Por nanocomposite se entiende una mezcla que comprende uno o varios o polímeros así como nanopartículas de arcilla. Más en particular, se trata de nanopartículas de sepiolita. De modo ideal, estas nanopartículas presentan las siguientes dimensiones: una longitud comprendida entre 20 y 5 000 nm y una anchura comprendida entre 2 y 60 nm con un espesor de 2 a 20 nm.

25 La sepiolita es un mineral del grupo de las arcillas de estructura fibrosa. En particular, se trata de un silicato natural de magnesio hidratado que pertenece al grupo de los filosilicatos. La fórmula general de la sepiolita es $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$. La estructura de la sepiolita es en doble lámina de tipo mica. De modo más específico, el motivo de base de la sepiolita está formado por dos capas de unidades tetraédricas de sílice unidas a una capa octaédrica de magnesio mediante átomos de hidrógeno. La sepiolita comprende, por tanto, una multitud de canales o túneles que le confieren una superficie específica muy elevada (de aproximadamente 300 m²/g).

30 De forma sorprendente, los inventores han desarrollado una composición de nanocomposite a base de nanopartículas de sepiolita que presentan propiedades al fuego mejoradas. Además, esta composición de nanocomposite a base de nanopartículas de sepiolita muestra ventajas inesperadas en comparación con las composiciones de nanocomposite a base de nanopartículas de montmorillonita. En efecto, el documento Tang y col. («Investigation on polypropylene and polyamide-6 alloys/montmorillonite nanocomposites», *Polymer* 46, (2004) 5317-5326) describe las propiedades de una mezcla que comprende PP, poliamida 6 (PA-6), y a la que se añaden nanopartículas de montmorillonita organofílica. Esta mezcla de polímeros termoplásticos y de montmorillonita se compatibiliza con el PP-g-AM. Este documento evalúa principalmente las propiedades al fuego de esta mezcla. En particular, se ha realizado la caracterización de las propiedades de inflamabilidad de las mezclas usando un cono calorimétrico. Este documento enseña que la adición de montmorillonita organofílica permite reducir significativamente la pHRR (máxima tasa de liberación de calor) en comparación con las mezclas que no comprenden montmorillonita.

35 De forma sorprendente, y contrariamente a lo que habría cabido esperar en vista de las enseñanzas del estado de la técnica, la presente invención ha puesto en evidencia que la composición de nanocomposite que comprende una mezcla que contiene al menos un polipropileno, al menos una poliamida, al menos un polipropileno injertado con anhídrido maleico y nanopartículas de sepiolita, presenta ventajas significativas y sorprendentes.

40 En efecto, el estado de la técnica enseña generalmente que las composiciones de nanocomposite a base de sepiolita presentan propiedades al fuego menos interesantes que aquellas que comprenden montmorillonita. No obstante, a lo largo del desarrollo de la presente invención, se ha puesto en evidencia que el uso de nanopartículas de sepiolita en una composición que comprende PP, PA y PPgAM permite obtener resultados significativamente superiores en cuanto a la formación del carbón de la composición y de la pHRR de la composición, en comparación con una composición de nanopartículas de montmorillonita modificada.

45 El carbón corresponde al residuo formado por la composición de nanocomposite tras su exposición al fuego. Se ha demostrado durante el desarrollo de la invención (véase la parte de los ensayos experimentales) que durante la inflamación de la composición de nanocomposite, la acción combinada de la sepiolita, la PA y el PPgAM permite la

- formación de un carbón cuyas resistencias térmica y mecánica están reforzadas. En efecto, sin querer quedar ligado a teoría alguna, parece que la sepiolita se aloja en los nódulos de PA. Además, el PPgAM asegura la buena dispersión de estos nódulos de PA. Por tal razón, los nódulos de PA cargados con nanopartículas de sepiolita se reparten de forma uniforme. La presencia de la sepiolita en el seno de los nódulos de PA conduce al aumento de la velocidad y la cantidad de carbón formado. La formación de esta capa carbonada sobre la superficie del material aísla la fase de PP del oxígeno y conduce a una disminución de la pHRR.
- La HRR (tasa de liberación de calor) representa la tasa de desprendimiento de calor durante la combustión de un material. El máximo del pico de HRR (pHRR) es un parámetro muy importante en la medida en que caracteriza la aptitud del material para propagar el fuego a otros objetos próximos durante su combustión. Este parámetro se mide habitualmente en kW. La HRR es representativa de la potencia de un fuego generado. Para presentar buenas propiedades al fuego, un material debe presentar idealmente una pHRR baja.
- Preferentemente, las nanopartículas de sepiolita son nanopartículas de tipo sepiolita natural.
- Las nanopartículas de sepiolita pueden presentar las dimensiones siguientes: entre 20 y 5 000 nm y una anchura comprendida entre 2 y 60 nm con un espesor de 2 a 20 nm.
- El PP usado en la composición de nanocomposite se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende homopolímeros de propileno ramificados y copolímeros de propileno y de etileno (aleatorios, en bloque, de bloques segmentados, heterofásicos) y/o mezclas de los mismos.
- Preferentemente, la composición de nanocomposite comprende una fase mayoritaria de PP, es decir, cuya cantidad es la más importante de la composición.
- Preferentemente, la PA es poliamida 6 (PA-6).
- De modo ventajoso, la composición de acuerdo con la invención comprende una cantidad de PP comprendida entre aproximadamente un 40 % y aproximadamente un 80 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- De acuerdo con una realización, la cantidad de PA en la composición de nanocomposite está comprendida entre aproximadamente un 5 % y aproximadamente un 40 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- La composición de nanocomposite puede comprender entre aproximadamente un 2 % y aproximadamente un 15 % en peso de nanopartículas de sepiolita con respecto al peso total de la composición y, preferentemente, entre un 3 % y un 10 % en peso de nanopartículas de sepiolita con respecto al peso total de la composición. En particular, la composición de nanocomposite comprende al menos un 3 % y, preferentemente, al menos un 5 % de nanopartículas de sepiolita en peso con respecto al peso total de la composición de nanocomposite.
- La composición de nanocomposite comprende preferentemente entre un 0,5 % y un 15 % de PPgAM en peso con respecto al peso total de la composición de nanocomposite.
- De modo ventajoso, la composición de nanocomposite comprende entre aproximadamente un 41 % y aproximadamente un 61 % en peso de PP, entre aproximadamente un 30 % y aproximadamente un 40 % en peso de PA, de aproximadamente un 5 % y aproximadamente un 12 % en peso de PPgAM y de entre aproximadamente un 4 % y aproximadamente un 7 % de nanopartículas de sepiolita con respecto al peso total de la composición.
- De acuerdo con una realización, la composición de nanocomposite comprende una mezcla de: uno o varios PP, una o varias PA, preferentemente PA-6, uno o varios PPgAM y nanopartículas de sepiolita, preferentemente de tipo sepiolita natural.
- La composición de nanocomposite puede comprender además uno o varios compuestos retardantes de llama. Estos compuestos retardantes de llama se pueden seleccionar entre el grupo constituido por fosfatos, polifosfatos, fosfinatos, fosfitos o derivados de los mismos.
- En particular, el compuesto retardante de llama es el polifosfato de amonio.
- La cantidad de compuesto retardante de llama está comprendida entre aproximadamente un 0,01 % y aproximadamente un 20 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre aproximadamente un 5 % y aproximadamente un 15 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- La composición de nanocomposite puede comprender también uno o varios aditivos seleccionados entre el grupo que comprende: antioxidantes, anti-UV, antiestáticos, nucleantes de la cristalización, lubricantes, absorbentes y/o reflectantes de infrarrojos, colores, cargas de refuerzo, agentes de oxodegradación...
- Asimismo, la cantidad de este aditivo o aditivos está comprendida preferentemente entre aproximadamente un 0,01 % y aproximadamente un 52,5 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- El procedimiento de fabricación de la composición de nanocomposite de acuerdo con la invención comprende en

general las etapas de:

- preparación de una premezcla (mezcla madre) que comprende PPgAM y un 30 % de nanopartículas de sepiolita,
- mezcla de la premezcla (mezcla madre) obtenida previamente con PP y PA.

5 La preparación previa de esta mezcla madre permite ubicar rápidamente una gran cantidad de sepiolita en los nódulos de PA lo que conlleva una mejor carbonización de la PA durante la combustión. El uso de PPgAM permite también mejorar la dispersión de los nódulos de PA y la reducción de su tamaño.

10 Otro aspecto de la invención se refiere a un artículo manufacturado que comprende la composición de nanocomposite de acuerdo con la invención y al uso de las composiciones de nanocomposite para fabricar artículos manufacturados. En particular se puede tratar de: alfombras, piezas extruidas o moldeadas en el campo de los medios de transporte (coche, tren, barco, avión, etc.), en edificios, artículos domésticos o de ocio.

15 La presente invención se refiere también a las espumas obtenidas a partir de la composición de nanocomposite de acuerdo con la invención. Estas espumas comprenden además uno o varios agentes de espumación química y/o física. Estos agentes de espumación química se pueden seleccionar entre azobisisobutironitrilo, azodicarbonamida, dinitroso-pentametileno-tetramina, 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida), difenilsulfona-3,3'-disulfhidrazida, benceno-1,3-disulfhidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida; ácido cítrico, bicarbonato sódico y mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente de espumación física se selecciona entre isobutano, nitrógeno, CO₂, en caso necesario en forma supercrítica, y alcanos C₂-C₅. Las espumas pueden comprender adicionalmente uno o varios aditivos seleccionados entre el grupo constituido por: reguladores de intercambio gaseoso, nucleantes de celdas, antioxidantes, anti-UV, antiestáticos, lubricantes, absorbentes y/o reflectantes de infrarrojos, colores, cargas de refuerzo, agentes de oxodegradación...

20 La presente invención se extiende también a los perfiles de espuma, los artículos y productos obtenidos a partir de estas espumas, por ejemplo, espumas que tienen funciones de aislamiento térmico, de embalaje protector, de embalaje separador, de ocio o de decoración, que se pueden usar en medios de transporte, edificios, artículos de ocio y artículos de decoración...

25 En particular, el procedimiento de fabricación de espumas de polipropileno o polipropilenos y de poliamida o poliamidas y de polipropileno o polipropilenos injertados con anhídrido maleico y de nanopartículas de sepiolita de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente las etapas de:

30 - dosificación del polipropileno o polipropilenos, de la poliamida o poliamidas, del polipropileno o polipropilenos injertados con anhídrido maleico y de la sepiolita o sepiolitas, opcionalmente premezclados o dosificados individualmente y, opcionalmente un agente expansor químico, a la alimentación de una extrusora (de un solo tornillo, de doble tornillo, de corrotación, o de contrarrotación, primera extrusora de una disposición en tándem...);

- plastificación de la mezcla obtenida por calentamiento a alta temperatura del cilindro y mezcla por el tornillo o tornillos para fundir por completo la masa y homogeneizarla,

35 - inyección opcional en el cilindro de un gas de espumación en el lugar en el que la viscosidad de la mezcla sea la más apropiada,

- homogeneización de la masa de polímeros y gas,

- enfriamiento de la masa y homogeneización,

40 - extrusión a través de una boquilla, controlada en cuanto a temperatura, que tiene una sección de forma predefinida según la aplicación final de la espuma, sometiendo la masa a un incremento elevado de la presión que conlleva la formación de burbujas de gas tras la salida de la boquilla, provocando la formación de la espuma al aire libre,

- enfriamiento, estirado y guiado de la espuma:

- la espuma extruida es guiada mediante una máquina de estirado prácticamente sin tensión, a una sección de enfriamiento (con aire, agua o los dos) para solidificar la estructura deseada.

45 De acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente en el presente documento, el agente expansor usado puede ser uno o más agentes expansores físicos o químicos o los dos simultáneamente.

Todas las realizaciones descritas previamente se pueden combinar en la medida de lo razonable.

Breve descripción de las figuras

50 Se han efectuado ensayos experimentales para determinar el comportamiento al fuego de la composición de nanocomposite de acuerdo con la invención. Además, se han realizado también ensayos comparativos con

composiciones de nanocomposite que comprenden montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (Cloisite® 30B).

Las figuras siguientes ilustran los resultados obtenidos y muestran:

Fig. 1: representa las curvas de HRR obtenidas para diferentes mezclas de polímeros:

- 5
- PP,
 - 48 % de PP, 40 % de PA 6 y 12 % de PPgAM,
 - 57 % de PP, 38 % de PA 6 y 5 % de nanopartículas de sepiolita,
 - 45 % de PP, 38 % de PA 6, 5 % de nanopartículas de sepiolita y 12 % de PPgAM.

Fig. 2: representa las curvas de HRR para diferentes cantidades de nanopartículas de sepiolita:

- 10
- PP,
 - 47,4 % de PP, 12 % de PPgAM, 39,6 % de PA 6, 1 % de nanopartículas de sepiolita,
 - 46,2 % de PP, 12 % de PPgAM, 38,8 % de PA 6, 3 % de nanopartículas de sepiolita,
 - 45 % de PP, 12 % de PPgAM, 38 % de PA 6, 5 % de nanopartículas de sepiolita.

Fig. 3: es una foto que representa placas de composiciones de nanocomposite inmediatamente después de su inflamación y que contienen una cantidad creciente de nanopartículas de sepiolita:

- 15
- 48 % de PP, 12 % de PPgAM, 40 % de PA 6 y 0 % de nanopartículas de sepiolita,
 - 47,7 % de PP, 12 % de PPgAM, 39,6 % de PA 6 y 1 % de nanopartículas de sepiolita,
 - 46,2 % de PP, 12 % de PPgAM, 38,8 % de PA 6 y 3 % de nanopartículas de sepiolita,
 - 45 % de PP, 12 % de PPgAM, 38 % de PA 6 y 5 % de nanopartículas de sepiolita.

20 Fig. 4: es una foto que representa las mismas placas de composiciones de nanocomposite al final de la combustión.

Fig. 5: es una foto obtenida mediante microscopía que ilustra la formación de carbón durante la combustión de una composición de nanocomposite que comprende un 48 % de PP, un 12 % de PPgAM, un 40 % de PA y un 5 % de nanopartículas de sepiolita.

25 Fig. 6: representa 2 fotos de residuos de composición de nanocomposite obtenidos tras la combustión:

- 30
- a) composición de nanocomposite que comprende un 44 % de PP, un 38 % de PA 6, un 11 % de PPgAM, y un 7 % de nanopartículas de montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (Cloisite® 30B), se le ha incorporado un 7 % de nanopartículas de montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario a fin de obtener una tasa inorgánica del 5 % idéntica para la composición a) y b) ya que la sepiolita no ha sido tratada en superficie mientras que la montmorillonita contiene la sal de amonio cuaternario,
 - b) composición de nanocomposite que comprende un 45 % de PP, un 38 % de PA 6, un 12 % de PPgAM, y un 5 % de nanopartículas de sepiolita natural.

Fig. 7: representa las curvas de HRR de composiciones de nanocomposite que comprenden:

- 35
- 42 % de PP, 36 % de PA 6, 12 % de PPgAM, 5 % de sepiolita y 5 % de polifosfato de amonio,
 - 41 % de PP, 36 % de PA 6, 11 % de PPgAM, 7 % de montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (Cloisite® 30B), y 5 % de polifosfato de amonio.

Ensayos experimentales

1) Comportamiento al fuego de la composición de nanocomposite que comprende PP, PA 6, PPgAM y nanopartículas de sepiolita natural.

40 Todas las mezclas se han preparado en una mezcladora interna de tipo Brabender® durante 10 min a 240 °C. Se ha preparado una mezcla madre que contiene un 30 % de sepiolita natural en PPgAM y se ha usado para mezclar la sepiolita con el PP y la PA 6 en el caso de composiciones de nanocomposite que comprenden sepiolita natural.

La Fig. 1 muestra las curvas de HRR obtenidas con diferentes composiciones de nanocomposite. Se puede observar

que se obtiene una reducción significativa de la pHRR en el caso de la composición de nanocomposite que comprende simultáneamente PP, PA 6, un 5 % de sepiolita y un 12 % de PPgAM. En efecto, se observa una disminución de la pHRR de más de un 50 % con respecto a la pHRR obtenida en el caso de la composición que solamente comprende PP. Esta reducción de la pHRR se debe a la formación de carbón sobre la superficie del material.

Se ha evaluado igualmente la diferencia de la pHRR obtenida según la cantidad de nanopartículas de sepiolita contenida en la composición de nanocomposite. Los resultados, ilustrados en la Fig. 2, revelan que la disminución de la pHRR está correlacionada con el aumento de la cantidad de nanopartículas de sepiolita. Se observa así una reducción significativa a partir de una cantidad del 3 % de nanopartículas de sepiolita. La reducción del pHRR llega a aproximadamente un 50 % cuando la cantidad de sepiolita alcanza el 5 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Paralelamente a la medida de las pHRR, también se han observado los carbones formados tras la combustión de las composiciones de nanocomposite. En particular en la Fig. 3, se pone de manifiesto que la cantidad de carbón formado aumenta con la cantidad de nanopartículas de sepiolita presente en la mezcla. Las fotos de la Fig. 4 se refieren a los residuos obtenidos al final de la combustión de las composiciones de nanocomposite. Estas fotos ilustran el hecho de que la estabilidad térmica de las composiciones de nanocomposite aumenta en función de la cantidad de nanopartículas de sepiolita presentes en la composición. La formación de carbón que protege la fase de PP del aire, por tanto, es proporcional a la cantidad de nanopartículas de sepiolita.

La Fig. 5 muestra la estructuración del carbón formado durante la combustión de una composición que comprende un 48 % de PP, un 12 % de PPgAM, un 40 % de PA 6 y un 5 % de nanopartículas de sepiolita. A lo largo de la combustión, la PA conduce a la formación del carbón cuyas resistencias térmica y mecánica son mejoradas por la acción de las nanopartículas de sepiolita.

2) Comparación de la composición de nanocomposite que comprende sepiolita natural con aquella que comprende montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario.

A lo largo de estas experimentaciones se han medido dos parámetros. La cohesividad de los carbones obtenidos tras la combustión de las dos composiciones de nanocomposite y la pHRR registrada.

La Fig. 6 representa los carbones obtenidos tras la combustión de las composiciones que comprenden un 45 % de PP, un 38 % de PA 6, un 12 % de PPgAM y o bien nanopartículas de sepiolita natural (5 %) o bien nanopartículas de montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (Cloisite® 30B) (7 %). Las fotos presentadas revelan que el carbón obtenido tras la combustión de la composición de nanocomposite de acuerdo con la invención es mucho más cohesivo que el obtenido con la montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario (Cloisite® 30B). La capa de carbón formada a partir de la composición de nanocomposite comprende sepiolita natural y, por tanto, es más gruesa y más densa que la producida por la composición que comprende nanopartículas de montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario. La superficie de cohesión, correspondiente a la superficie del material que permanece unificado tras la combustión con relación a su superficie inicial, es del 80 % por lo que respecta a la composición de nanocomposite que comprende las nanopartículas de sepiolita natural mientras que se ha reducido a un 20% para la composición de nanocomposite que comprende las nanopartículas de montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario. Como consecuencia, la capa de carbón formada por la composición que comprende nanopartículas de sepiolita permite proteger del aire a la fase de PP de un modo más eficaz que el producido por la composición que comprende las nanopartículas de montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario (Cloisite® 30B).

Se ha medido la pHRR de composiciones de nanocomposite que comprenden bien sepiolita natural o bien montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario, en combinación con un retardante de llama fosforado (AP750). La Fig. 7 representa las curvas de la HRR medida en los dos casos. Mientras que la pHRR obtenida con la composición que comprende la montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario alcanza 400 kW/m² (a aproximadamente 125 segundos), la pHRR registrada para la composición que comprende la sepiolita natural no supera los 300 kW/m² (a aproximadamente 350 segundos). No solamente la pHRR registrada en el caso de la composición que comprende la sepiolita natural es menor sino que además se produce más tarde.

A la vista de estos resultados, parece que la composición de acuerdo con la invención presenta buenas propiedades al fuego.

De modo sorprendente, se ha demostrado también que los resultados obtenidos con la composición de acuerdo con la invención eran superiores a los obtenidos con una composición de nanocomposite que comprende las nanopartículas de montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario. En efecto, estos resultados van en contra de las enseñanzas habituales del estado de la técnica, que promueven las propiedades al fuego de las composiciones de nanocomposite que comprenden nanopartículas de montmorillonita o de montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario. Mientras que el estado de la técnica describe que el uso de la sepiolita en composiciones de nanocomposite no muestran propiedades al fuego satisfactorias, la presente invención ha permitido establecer que una composición de nanocomposite que comprende simultáneamente PP, PA 6, PPgAM y

nanopartículas de sepiolita podía permitir alcanzar mejores resultados en comparación con su equivalente que comprende nanopartículas de montmorillonita modificada con la sal de amonio cuaternario.

REIVINDICACIONES

1. Composición de nanocomposite que comprende una mezcla que contienen al menos un polipropileno, al menos una poliamida, al menos un polipropileno injertado con anhídrido maleico y nanopartículas de sepiolita.
- 5 2. La composición de nanocomposite de acuerdo con la reivindicación 1 en la que las nanopartículas de sepiolita son de tipo sepiolita natural.
3. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en la que la poliamida es una poliamida 6 (PA-6).
- 10 4. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que la cantidad de polipropileno está comprendida entre un 40 % y un 80 % en peso con respecto al peso total de la composición.
5. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que la cantidad de poliamida está comprendida entre un 5 % y un 40 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 15 6. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que la cantidad de polipropileno injertado con anhídrido maleico está comprendida entre un 0,5 % y un 15 % en peso con respecto al peso total de la composición.
7. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que la cantidad de nanopartículas de sepiolita está comprendida entre un 2 % y un 15 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 20 8. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende un compuesto retardante de llama.
9. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la que el compuesto retardante de llama es el polifosfato de amonio.
- 25 10. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la que la cantidad de compuesto retardante de llama está comprendida entre un 0,01 % y un 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.
11. La composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende al menos un aditivo seleccionado entre: antioxidantes, anti-UV, antiestáticos, nucleantes de la cristalización, lubricantes, absorbentes y/o reflectantes de infrarrojos, colores, cargas de refuerzo, agentes de oxodegradación.
- 30 12. Espuma que comprende la composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Un artículo manufacturado que comprende la composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 35 14. El artículo manufacturado de acuerdo con la reivindicación 13 que se selecciona entre alfombras, piezas extruidas o moldeadas en el campo de los medios de transporte o en edificios, o artículos domésticos o de ocio.
15. Procedimiento de fabricación de la composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende las etapas de:
 - preparación de una premezcla que comprende PPgAM y un 30 % de nanopartículas de sepiolita,
 - mezcla de la premezcla obtenida en la etapa anterior con PP y PA.
- 40 16. Uso de la composición de nanocomposite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de un artículo manufacturado.

Fig. 1

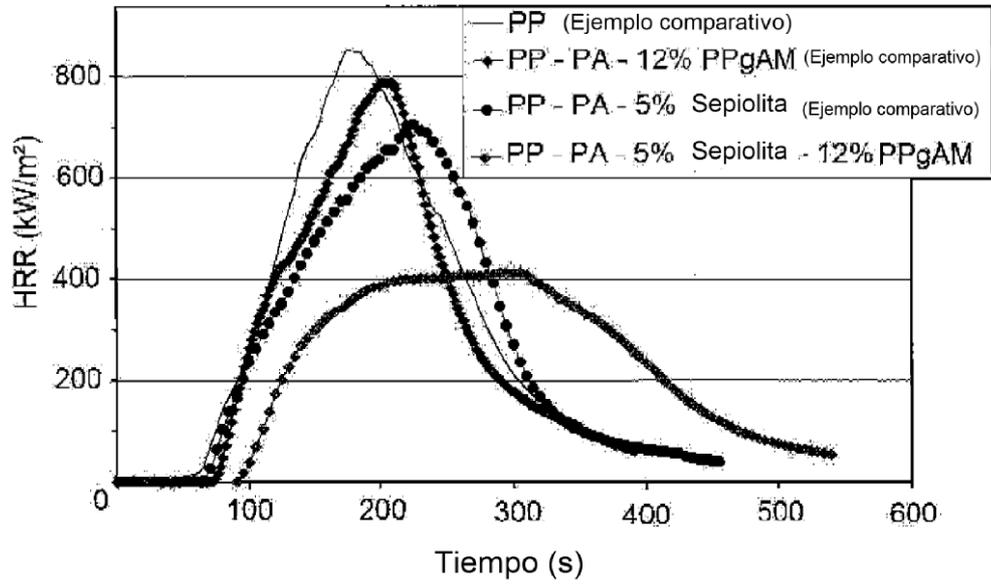


Fig.2

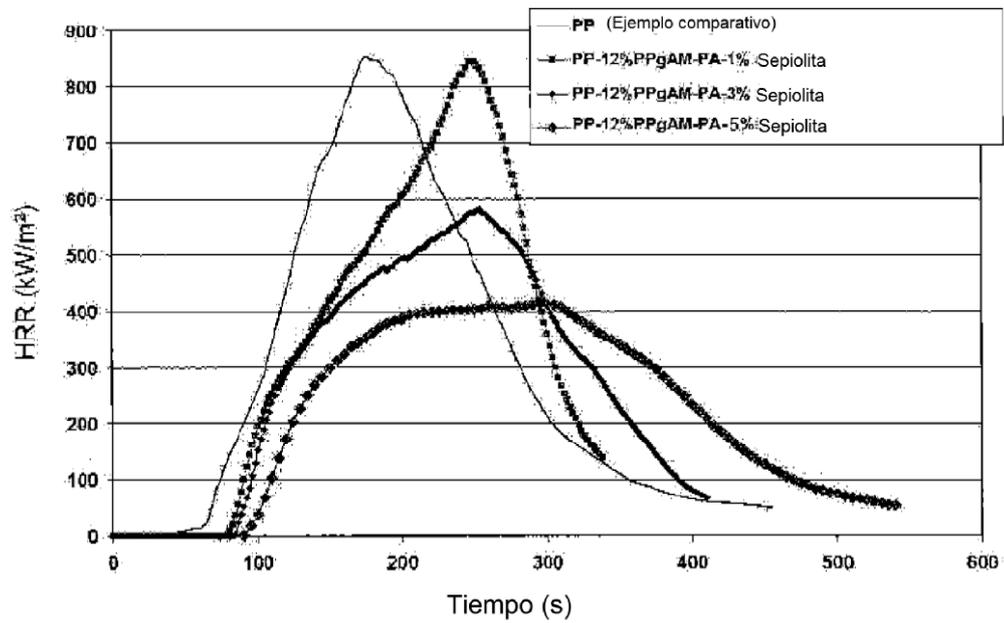


Fig.3

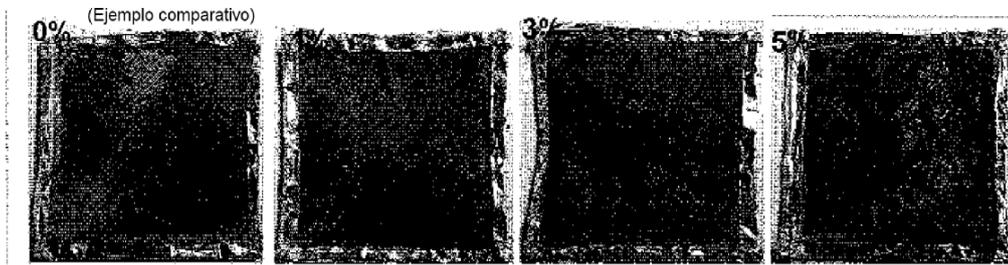


Fig.4

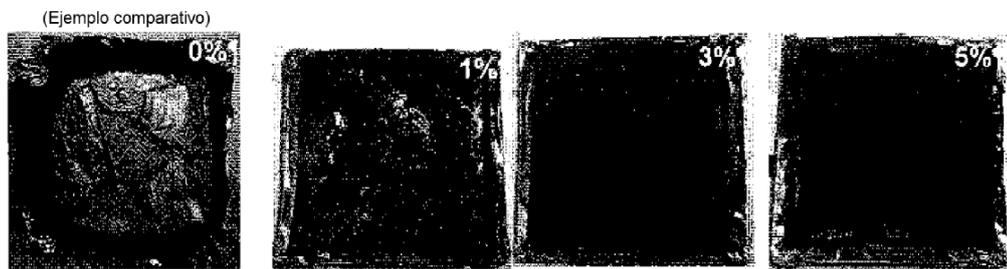


Fig.5

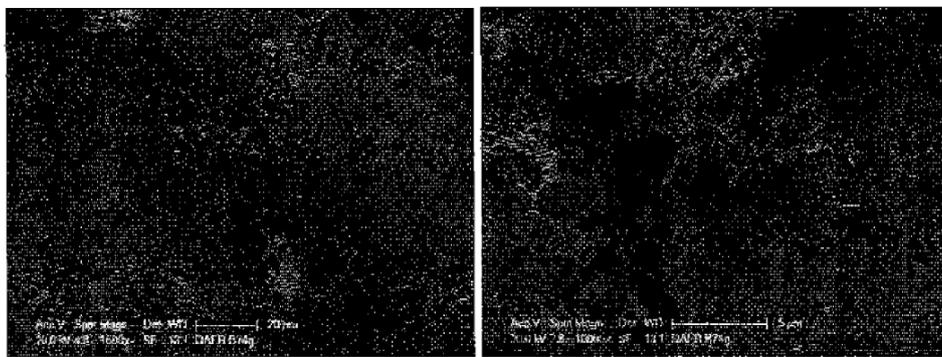
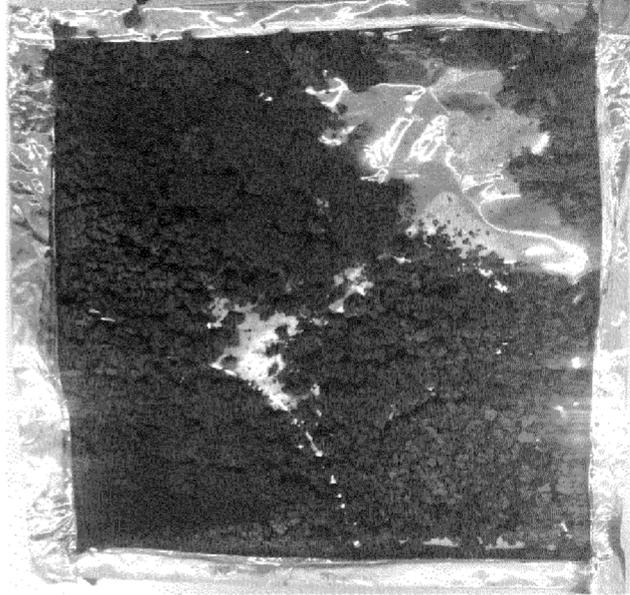
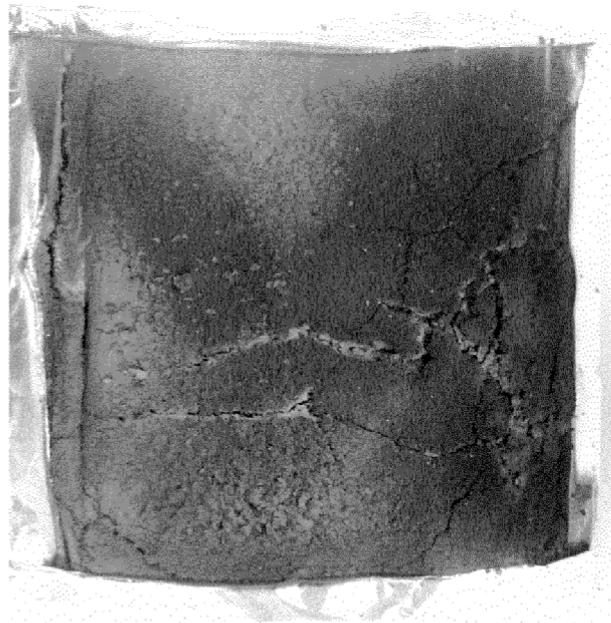


Fig.6



a)



b)

Fig. 7

