

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 679**

51 Int. Cl.:

C08J 5/00 (2006.01)

C08J 3/205 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2011 E 11180502 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2428531**

54 Título: **Nanomaterial compuesto de poli(cloruro de vinilo) y método para la fabricación del mismo**

30 Prioridad:

10.09.2010 GB 201015027

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**INEOS NORGE HOLDINGS AS (100.0%)
Rafnes
3966 Stathelle, NO**

72 Inventor/es:

**JACOBSEN, HARALD y
STERKY, ANNA KARIN SOPHIE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 679 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

Nanomaterial compuesto de poli(cloruro de vinilo) y método para la fabricación del mismo

La invención se refiere a composiciones poliméricas y a métodos para la fabricación de las mismas. Más especialmente, la invención se refiere a nanomateriales compuestos de polímeros de PVC y copolímeros de PVC y a métodos para la fabricación de los mismos.

Se conocen desde hace mucho tiempo los materiales compuestos poliméricos en los que está dispersada una carga en la matriz polimérica. La carga puede mejorar algunas propiedades del material o reducir los costes. Las propiedades beneficiosas conferidas por la carga, no obstante, generalmente son compensadas en parte por efectos perjudiciales tales como fragilidad, opacidad o aumento de la densidad.

Son conocidos los polímeros en los que las partículas de carga comprenden nanopartículas. Las nanopartículas conocidas tienen al menos una dimensión no superior a 200 nm, tal como no superior a 50 nm, por ejemplo no superior a 20 nm tal como no superior a 5 nm. Los denominados nanomateriales compuestos poliméricos pueden tener propiedades mejoradas tales como tenacidad, dureza, estabilidad a los rayos UV y resistencia al desgaste, dependiendo de la naturaleza de la nanopartícula. Un problema con la preparación de nanomateriales compuestos poliméricos es que, debido a que el tamaño de partícula es pequeño, las fuerzas de Van der Waals entre las partículas tienden a aglomerarlas. Si las partículas se aglomeran entonces los beneficios asociados a su pequeño tamaño se pierden y las propiedades del material compuesto resultante se aproximan a las de un material compuesto convencional.

Son conocidas tres formas principales de preparación de los nanomateriales compuestos poliméricos: polimerización *in situ*, dispersión en disolventes y dispersión en estado fundido.

En la polimerización *in situ*, las nanopartículas se dispersan en un monómero o una solución de monómero. El monómero se polimeriza después y las nanopartículas se dispersan en la matriz polimérica.

En la dispersión en disolventes, se usa un disolvente que disuelve el polímero y dispersa las nanopartículas. En la mayoría de los casos, el método no es adecuado para aplicación comercial ya que se requieren grandes cantidades de disolvente. Esto no es aceptable generalmente a escala comercial, excepto para polímeros solubles en agua tales como el poli(óxido de etileno), debido a la dificultad y el coste de la manipulación de grandes cantidades de disolvente.

En la dispersión en estado fundido, las nanopartículas se disuelven en un polímero fundido que después se deja enfriar. Este método se ha estudiado extensamente ya que su uso es sencillo y se puede utilizar el equipamiento existente. Asimismo, cuando el nanomaterial es una arcilla de silicato tal como la montmorillonita las fuerzas de cizalla a las que está sometida la arcilla durante el procesamiento contribuyen a que el polímero penetre en la arcilla y cizalle las láminas de arcilla separándolas.

Es especialmente difícil formar nanomateriales compuestos de poli(cloruro de vinilo) ("PVC"). El PVC tiene una estabilidad térmica relativamente baja. Se descompone mediante la eliminación de cloruro de hidrógeno de la cadena polimérica y la formación de polienos conjugados coloreados. Esto es particularmente así cuando el material de nanopartículas se ha tratado con amonio. Se han propuesto arcillas de silicato tratadas con amonio, conocidas a veces como OMMT ("montmorillonita modificada orgánicamente"), como nanopartículas para materiales compuestos de PVC debido a los efectos beneficiosos sobre algunas propiedades del material compuesto. No obstante, se cree que los iones amonio, formados por la descomposición de la funcionalidad de amina terciaria de la OMMT, aceleran la deshidrohalogenación del PVC y, por tanto, son responsables del aumento de la descoloración encontrada en los materiales compuestos de PVC y nano-OMMT.

El documento EP 2 251 186 describe un método para aumentar la conductividad eléctrica de objetos de plástico recubriéndolos con una suspensión de nanotubos de carbono y dejando que se evapore la fase continua.

El documento WO 2010/102763, publicado el 16 de septiembre de 2010, describe un poliuretano que contiene nanotubos de carbono. Tanto los nanotubos como el poliuretano se dispersan en agua, se mezclan y se deja que se evapore el agua.

El documento EP 1 439 248 describe un proceso en el que se dispersan tubos de carbono en un disolvente polar y se añaden a una solución de un polímero tal como poli(alcohol vinílico), polivinil pirrolidona, celulosa, poliestireno, poliéster y poliuretano. El disolvente se evapora después.

El documento US 2010/038817 describe un proceso en el que una fuente de nanomaterial se dispersa en una fase continua y después se mezcla en una extrusora con el termoplástico fundido.

El documento US 2004/065970 describe un proceso en el que se dispersan nanotubos de carbono en una fase continua y se mezclan con una solución de una sal de polianilina. El disolvente se deja evaporar.

5 El WO 2009/032072 describe un proceso en el que una fuente de nanomaterial de un óxido metálico se dispersa en una fase continua no acuosa y se hace reaccionar con un agente de acoplamiento. Un polímero transparente tal como un polímero de acrilato o metacrilato se disuelve o se dispersa en la fase continua que se deja evaporar después. Se ha descubierto sorprendentemente que dispersando las nanopartículas en un diluyente y poniendo en contacto la dispersión con un polímero seco capaz de sorber, por ejemplo, diluyentes de absorción y eliminando después el diluyente para formar un nanomaterial compuesto polimérico, se obtiene este con propiedades mejoradas. No es necesario usar un agente de acoplamiento. De acuerdo con la invención se proporciona un método para preparar un material de tipo nanomaterial compuesto polimérico, comprendiendo el método las etapas de:

a) proporcionar una dispersión de una fuente de nanomaterial en una fase continua;

b) poner en contacto la dispersión con el polímero de poli(cloruro de vinilo) o el copolímero de poli(cloruro de vinilo) sorbente con al menos un 50 % de partículas de cloruro de vinilo; y

15 c) eliminar la fase continua para formar una mezcla del polímero y el nanomaterial. Las partículas pueden tener un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20-1000 μm , preferentemente de 50-500 μm , más preferentemente de 5-300 μm determinado de acuerdo con la norma ISO1624. Las partículas de polímero de poli(cloruro de vinilo) o de copolímero de poli(cloruro de vinilo) pueden tener una absorción de plastificante superior a 80 gkg^{-1} , preferentemente superior a 140 gkg^{-1} , determinada de acuerdo con la norma ISO4608. La fase continua se puede seleccionar entre parafinas, agua y alcoholes y mezclas miscibles de los mismos. La fuente de nanomaterial se puede seleccionar entre montmorillonita, sílice y montmorillonita tratada con amonio, nanometales, óxidos metálicos tales como óxidos de hierro, zinc y titanio, fibras inorgánicas, fibras orgánicas, nanotubos de carbono y celulosa y grafenos. El nanomaterial puede ser sílice coloidal producida mediante un proceso de sol-gel y, opcionalmente, en el que la sílice está dispersada en una fase acuosa o en el que la sílice está en forma de partículas híbridas de sílice dispersadas en una parafina o un alcohol. En algunas realizaciones, el nanomaterial es montmorillonita dispersada en una fase acuosa o el nanomaterial es montmorillonita tratada con amonio dispersada en nitrobenzeno. La fuente de nanomaterial puede comprender de un 0,1 a un 80 % en peso, preferentemente de un 30 a un 70 % en peso, más preferentemente de un 20 a un 60 % en peso de la dispersión. La dispersión de la fuente de nanomaterial se puede añadir al polímero en etapas eliminando la fase continua de la dispersión entre adiciones. La mezcla de polímero y nanomaterial se puede someter a cizalla tal como mediante calandrado o extrusión.

La invención se usa para polímeros de PVC. Tal como se explica en lo sucesivo en el presente documento el polímero debe ser capaz de sorber al menos una pequeña cantidad de la dispersión que se va a describir en adelante en el presente documento. Para facilitar esto, el polímero está preferentemente en forma de partículas con una estructura porosa. Los tamaños de partícula normales pueden estar en el intervalo de 20 a 1000 μm , preferentemente de 50 a 500 μm , más preferentemente de 50 a 300 μm . Los tamaños de partícula se pueden medir mediante tamizado en húmedo de acuerdo con la norma ISO 1624. La estructura porosa se puede medir como la absorción de plastificante de acuerdo con la norma ISO 4608. La absorción de plastificante debe ser superior a 80 gkg^{-1} , preferentemente superior a 140 gkg^{-1} .

40 Se puede usar cualquier fuente de nanomaterial compatible. Ejemplos incluyen arcillas de silicato tales como la montmorillonita ("MMT") y la OMMT. Se pueden usar otros materiales tales como sílice coloidal, nanometales, óxidos metálicos tales como óxidos de hierro, zinc y titanio, fibras inorgánicas, fibras orgánicas, nanotubos de carbono y celulosa y grafenos. Los nanomateriales se pueden usar por separado o combinados. La fuente de nanomaterial seleccionada depende de las propiedades que se pretenden potenciar. Por ejemplo, la sílice puede potenciar la resistencia al rayado y la resistencia al impacto, mientras que las arcillas de silicato pueden potenciar la tenacidad y la resistencia al fuego. La fuente de nanomaterial se puede usar a tamaño nanométrico, es decir, de 100 nm, medido mediante métodos de microscopía electrónica de barrido o de dispersión de luz, o inferior o se puede reducir a este tamaño durante el procesamiento.

La fuente de nanomaterial se dispersa en un líquido dispersante. El líquido se selecciona de modo que sea compatible tanto con la fuente de nanomaterial como con el polímero. El líquido debe ser capaz de ser sorbido por el polímero. Cuando la fuente de nanomaterial ya no está en forma nanométrica el líquido promueve de forma deseable la formación de nanopartículas. Así, por ejemplo cuando la fuente de nanomaterial es MMT el líquido es preferentemente agua y cuando la fuente de nanomaterial es OMMT el líquido es preferentemente agua, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol o isopropanol, o nitrobenzeno, ya que estos líquidos promueven el hinchamiento y/o la exfoliación de las capas de arcilla. El líquido puede contener adyuvantes tales como tensioactivos catiónicos, no iónicos y aniónicos, por ejemplo, para estabilizar la dispersión a fin de promover la desaglomeración o la exfoliación de la fuente de nanomaterial o a fin de promover la compatibilidad del nanomaterial y el polímero.

La fuente de nanomaterial se puede formar *in situ* en el líquido, por ejemplo, en un proceso de sol-gel en el que el principio general es el intercambio catiónico de un silicato de sodio hasta el pH deseado, en el que se produce la polimerización. Después el sol se estabiliza y se concentra hasta el contenido deseado.

5 La cantidad precisa de la fuente de nanomaterial dispersada en el líquido no es crítica para la invención, pero puede estar normalmente en el intervalo del 0,1 al 80 %, preferentemente del 20 al 60 % en peso de la dispersión.

De acuerdo con la invención, la dispersión líquida se pone en contacto con el polímero de modo que el líquido sea sorbido por el polímero y la fase líquida sea eliminada de la mezcla. Normalmente el líquido se elimina mediante calentamiento o mediante reducción de la presión o mediante ambos. El experto en la materia no tendrá dificultad en encontrar las temperaturas y presiones adecuadas. El líquido restante normalmente es inferior a 5 gkg⁻¹ de polímero.
 10 Si el polímero no es muy sorbente de la dispersión líquida puede ser necesario llevar a cabo diversas etapas de carga en las que se sorbe una cantidad de dispersión sobre el polímero y el líquido se elimina. La cantidad total de fuente de nanomaterial sorbida sobre el polímero dependerá de los materiales implicados y de las propiedades deseadas, si bien estará normalmente en el intervalo de 1 a 10 phr, por ejemplo, de 2 a 6 phr.

15 La mezcla seca se somete después a un procesamiento, por ejemplo, de modo convencional mezclándola con otros ingredientes y sometiéndola a cizalla, por ejemplo, en una extrusora de doble tornillo, una extrusora de un solo tornillo, un mezclador Brabender, un molino de cilindros, un mezclador termocinético de tipo Gelimat o mediante calandrado.

Se describirá ahora realizaciones de la invención por medio de ejemplos.

Ejemplo 1

20 Se trató MMT (75 g) (Calidad de polímero MMT-PV suministrada por Nanocor Inc) dispersada en agua (700 ml) con una sonda ultrasónica durante 15 minutos. Se añadió tensioactivo no iónico de etoxilato propoxilato de alcohol C₁₂₋₁₄ (Berol 087 suministrado por Akzo Nobel Surface Chemistry AB) (25 g) disuelto en agua (300 ml). La mezcla obtenida se trató con una sonda ultrasónica durante 15 minutos más.

25 Seguidamente la mezcla se añadió lentamente a una suspensión de PVC K60 con un tamaño de partícula promedio de 130 µm (S6045 suministrado por Ineos ChlorVinyls) (1500 g) en un mezclador de alta velocidad. El mezclador se calentó hasta 70 °C durante 25 minutos y el agua evaporada se retiró a través de un tubo de ventilación. Tras ello, se eliminó más agua en un horno de vacío a 50 °C hasta que se determinó que el contenido de agua mediante medición gravimétrica era inferior a 3 gkg⁻¹ de PVC.

30 El material resultante se preparó después en una mezcla seca con los ingredientes adicionales expuestos en la Tabla 1 en un mezclador de alta cizalla. La mezcla seca se procesó adicionalmente en un molino de cilindros de 150 l Polimix de Schwabenthan a 185 °C. Se retiraron láminas de muestra después de moler durante 3 minutos y se sometieron a ensayos mecánicos.

Ejemplo comparativo 1

35 Se repitió el Ejemplo 1 a excepción de que se omitió el MMT. Los ingredientes y resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

40 Se repitió el Ejemplo 1 con la misma arcilla y el mismo tratamiento de la arcilla a excepción de que tras el tratamiento ultrasónico se eliminó el agua de la mezcla en un horno de vacío sin cizalla y se usó la OMMT seca obtenida en lugar de la mezcla de MMT usada en el Ejemplo 1. Los ingredientes y resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Formulación / phr	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
S-PVC	0	100	100
S-PVC/MMT con cizalla	105	0	0
OMMT	0	0	5

Formulación / phr	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Mark 17MOK de Crompton	2	2	2
ESO (aceite de soja epoxidado)	0,7	0,7	0,7
AC316A de Allied	0,2	0,2	0,2
Loxiol G72 de Cognis Oleochemicals	0,4	0,4	0,4
Loxiol G60 de Cognis Oleochemicals	1	1	1
Paraloid K120N de Rohm & Haas	0,6	0,6	0,6
Resistencia al impacto Charpy / kJm ⁻²	3,3	3,9	2,7
Desviación estándar σ	0,6	0,4	0,6
Módulo de elasticidad / MPa	6285	5354	5688
Desviación estándar σ	147	104	118

Será fácilmente evidente a partir de los resultados que la invención proporciona un aumento significativo de la tenacidad siendo el módulo de elasticidad un 17 % mayor que cuando no estaba presente la MMT y un 6 % mayor que cuando las partículas húmedas se secaron y se añadieron de un modo convencional.

- 5 Asimismo, la reducción de la resistencia al impacto causada por la carga era menor de acuerdo con la invención que cuando la carga se incorporó de un modo convencional.

Ejemplo 2

- 10 Se dispersaron partículas híbridas de sílice (FunzioNano® suministradas por SINTEF) (30 g) en espíritu de petróleo (75 g). La dispersión se añadió lentamente a una suspensión de PVC K65 (S6575 suministrada por Ineos ChlorVinyls) con un tamaño de partícula promedio de 140 μm (1500 g) en un mezclador de alta velocidad. El mezclador se calentó hasta 70 °C durante 25 minutos y el espíritu de petróleo se retiró a través de un tubo de ventilación. El contenido de volátiles determinado mediante medición gravimétrica era inferior a 3 gkg⁻¹ de PVC. La mezcla resultante se preparó en una mezcla seca con los ingredientes mostrados en la Tabla 2 en un mezclador de alta cizalla. El procesamiento y el ensayo de muestras se efectuaron después tal como se ha descrito a excepción de que la temperatura de procesamiento fue de 190 °C.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una formulación de PVC sin sílice preparando una mezcla seca de los ingredientes mostrados en la Tabla 2 y después se efectuó el procesamiento y el ensayo de muestras según se ha descrito anteriormente con referencia al Ejemplo 2.

20 Ejemplo comparativo 4

Se polimerizó un monómero de cloruro de vinilo (VCM) (1600 g) en presencia de agua (2400 g), un agente de suspensión y un iniciador a 50 °C para dar un polímero correspondiente a la resina comercial de PVC S657. El polvo de polímero se secó y se preparó en una mezcla seca con los ingredientes expuestos en la Tabla 2 y se procesó tal como se ha descrito anteriormente con referencia al Ejemplo 2.

25 Ejemplo comparativo 5

Se dispersaron partículas híbridas de sílice (FunzioNano®) (38 g) en VCM (1600 g) y se calentaron con agitación (120 minutos a 70 °C). Se preparó el polímero con la mezcla descrita en el Ejemplo Comparativo 4. Se encontró que el 85 % de las partículas de sílice estaban incorporadas en el polímero. El polvo de polímero se procesó después tal como se ha descrito anteriormente con referencia al Ejemplo comparativo 4.

Tabla 2

Formulación / phr	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
PVC (S6575)	0	100	0	0
VCM polimerizado en lab. sin sílice	0	0	100	0
VCM polimerizado en lab. con sílice	0	0	0	100
PVC (S6575) con sílice	100	0	0	0
Mark 17MOK de Crompton	2	2	2	2
ESO	0,7	0,7	0,7	0,7
AC 316A de Allied	0,2	0,2	0,2	0,2
Loxiol G72 de Cognis Oleochemicals	0,4	0,4	0,4	0,4
Loxiol G60 de Cognis Oleochemicals	1	1	1	1
Paraloid K120N de Rohm & Haas	0,6	0,6	0,6	0,6
Resistencia al impacto Charpy / kJm^{-2}	10,4	6	5,4	6
Desviación estándar σ	0,6	0,8	0,7	0,9
Módulo de elasticidad / MPa	2798	3013	2714	2432
Desviación estándar σ	29	150	63	68

5 Será evidente, por tanto, que la resistencia al impacto del material compuesto de la invención es mucho mejor (en un 73 %) en comparación con las formulaciones que no incluyen sílice, mientras que el módulo de elasticidad se ha reducido solo ligeramente. Se obtienen resultados mucho peores cuando las partículas se incorporan de otros modos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material de tipo nanomaterial compuesto polimérico, comprendiendo el método las etapas de:
 - a) proporcionar una dispersión de una fuente de nanomaterial en una fase continua;
 - 5 b) poner en contacto la dispersión con el polímero de poli(cloruro de vinilo) o el copolímero de poli(cloruro de vinilo) sorbente con al menos un 50 % de partículas de cloruro de vinilo; y
 - c) eliminar la fase continua para formar una mezcla del polímero y el nanomaterial.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20-1000 μm , preferentemente de 50-500 μm , más preferentemente de 5-300 μm , determinado de acuerdo con la norma ISO1624.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que las partículas de polímero de poli(cloruro de vinilo) o copolímero de poli(cloruro de vinilo) tienen una absorción de plastificante superior a 80 gkg^{-1} , preferentemente superior a 140 gkg^{-1} , determinada de acuerdo con la norma ISO4608.
- 15 4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase continua se selecciona entre parafinas, agua y alcoholes y mezclas miscibles de los mismos.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de nanomaterial se selecciona entre montmorillonita, sílice y montmorillonita tratada con amonio, nanometales, óxidos metálicos tales como óxidos de hierro, zinc y titanio, fibras inorgánicas, fibras orgánicas, nanotubos de carbono y celulosa y grafenos.
- 20 6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el nanomaterial es sílice coloidal producida mediante un proceso de sol-gel.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la sílice está dispersada en una fase acuosa o en el que la sílice está en forma de partículas híbridas de sílice dispersadas en una parafina o un alcohol.
- 25 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el nanomaterial es montmorillonita dispersada en una fase acuosa o en el que el nanomaterial es montmorillonita tratada con amonio dispersada en nitrobenzeno.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de nanomaterial comprende del 0,1 al 80 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso de la dispersión.
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión de la fuente de nanomaterial se añade al polímero en etapas eliminando la fase continua de la dispersión entre adiciones.
- 30 11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de polímero y nanomaterial se somete a cizalla tal como mediante calandrado o extrusión.