

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 909**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06	(2006.01)
C08J 3/20	(2006.01)
C08J 3/22	(2006.01)
C08J 5/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)
C08L 23/12	(2006.01)
C08K 7/24	(2006.01)
C08L 23/02	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2012 PCT/EP2012/070420**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053948**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2012 E 12770514 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2766427**

54 Título: **Nanocomposite**

30 Prioridad:

13.10.2011 EP 11185126

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

24.10.2017

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**BOUVY, CLAIRE;
LHOST, OLIVIER;
DUPIRE, MARC;
NAVEZ, PASCAL;
DELHALLE, JOSEPH;
MEKHALIF, ZINEB y
DETRICHE, SIMON**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 638 909 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

Nanocomposite

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un nanocomposite que comprende nanopartículas. La presente invención también se refiere al uso de dicho nanocomposite como mezcla madre en un procedimiento para la preparación de un segundo nanocomposite.

Antecedentes de la invención

10 Las nanopartículas ofrecen propiedades interesantes y frecuentemente inesperadas debido a que sus propiedades son más bien el resultado de la superficie de las partículas que del volumen en masa. Por ejemplo, las nanopartículas pueden mostrar sorprendentes propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, incluso a bajas concentraciones. Las propiedades de las nanopartículas han atraído el interés en la ciencia de los polímeros, particularmente para el refuerzo de polímeros. Se ha prestado atención particular a los nanotubos de carbono (CNT).

15 Un factor importante en el refuerzo de polímeros es la distribución de nanopartículas en el polímero. Se cree que las nanopartículas, y en particular los nanotubos de carbono, deben estar idealmente uniformemente distribuidos en el polímero y cada nanopartícula recubierta individualmente con el polímero de manera que pueda lograrse una transferencia de carga eficiente a las nanopartículas. La falta de homogeneidad, es decir, distribución desigual de las nanopartículas, puede crear puntos débiles y una distribución desigual de tensión, conduciendo en consecuencia en el mejor de los casos a solo aumentos marginales en las propiedades mecánicas.

20 Debido a las dificultades en la dispersión, todavía no se han cumplido las esperanzas de mejorar drásticamente las propiedades mecánicas del polímero por la incorporación de nanopartículas. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de mejorar la distribución de nanopartículas en polímeros. Se presentan varios procedimientos en la bibliografía para obtener una buena dispersión de CNT en polímeros, y poliolefinas en particular, tal como polimerización *in situ* y uso de un compatibilizador.

25 Polimerización *in situ*: en este enfoque, se usan CNT como soporte de catalizador, que sustituye a soportes más clásicos como sílice o fosfato de alúmina. Después de la impregnación o el depósito del catalizador sobre el soporte de CNT, el catalizador soportado puede entonces introducirse en un reactor de polimerización. Al final de la polimerización, los residuos de catalizador (que contienen los CNT) pueden dispersarse bien en la matriz de polímero. Un inconveniente principal de este enfoque es la necesidad de introducir el catalizador soportado por CNT en un reactor de polimerización industrial. De hecho, al final de la producción de poliolefinas en CNT, puede requerirse una limpieza completa del reactor. Tal limpieza puede ser intensa por motivos de seguridad (debido a las incertidumbres sobre la toxicidad de CNT, no debe haber contaminación de los CNT en la siguiente producción de poliolefina) y por motivos de calidad de producto (cualquier traza restante de CNT en el reactor podría inducir un cambio de color significativo del polímero preparado en la siguiente serie).

30 Uso de un compatibilizador: se conocen numerosos productos por ser compatibilizadores interesantes para mezclas de CNT - polímero. Desafortunadamente, compatibilizadores eficaces pueden corresponderse con productos bastante caros. El coste final de CNT/compatibilizador/polímero puede ser significativamente elevado debido a la presencia de un compatibilizador tal.

35 Sigue existiendo una necesidad de proporcionar nanocomposites con dispersión mejorada de las nanopartículas. También sigue existiendo una necesidad de proporcionar procedimientos para obtener nanocomposites con dispersión mejorada de las nanopartículas.

Sumario de la invención

40 Es, por tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un nanocomposite con una dispersión mejorada y/o más estable de las nanopartículas. También es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de preparación de un segundo nanocomposite con una dispersión mejorada y/o más estable de nanopartículas.

45 Los inventores han descubierto ahora que estos objetos pueden cumplirse bien individualmente o en cualquier combinación por el presente nanocomposite y su uso como una mezcla madre. Los inventores han descubierto sorprendentemente que seleccionando la poliolefina apropiada, puede lograrse fácilmente la buena dispersión de nanopartículas usando procedimientos de extrusión estándar. Además, los inventores han descubierto sorprendentemente que mezclando una mezcla madre del nanocomposite según la invención (basado en una poliolefina apropiada) con una poliolefina con otras propiedades distintas de la poliolefina usada para la mezcla madre, todavía puede lograrse fácilmente la buena dispersión de nanopartículas usando procedimientos de extrusión estándar.

50 Según un primer aspecto, la invención proporciona un nanocomposite, que comprende:

- una composición de poliolefina, que comprende al menos una poliolefina; y

al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono;

5 en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal; y un índice de polidispersidad de al menos 8.

Según un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de una mezcla madre de nanocomposite según el primer aspecto de la invención, que comprende mezclar en fundido una composición de poliolefina con al menos el 5 % en peso de nanopartículas,

10 con respecto al peso total del nanocomposite, para conformar un nanocomposite, en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono, y la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal y un índice de polidispersidad de al menos 8.

Según un tercer aspecto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de una resina de poliolefina que comprende una poliolefina y un nanocomposite, que comprende la etapa de mezclar un nanocomposite según un primer objeto de la invención con una poliolefina.

15 Según un cuarto aspecto, la invención proporciona artículos conformados que comprenden la resina de poliolefina obtenida por un procedimiento según el tercer aspecto de la invención.

Las reivindicaciones independientes y dependientes explican características particulares y preferidas de la invención. Características de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con características de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según convenga.

20 En los siguientes fragmentos, se definen en más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como que es preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicadas como que son preferidas o ventajosas.

Breve descripción de las figuras

25 La Figura 1 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina 1 que comprende 1 % en peso de nanotubos de carbono, formada mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 1 con una mezcla madre de nanocomposite que comprende nanotubos de carbono y la composición de poliolefina 0.

30 La Figura 2 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina 2 que comprende 1 % en peso de nanotubos de carbono, formada mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 2 con una mezcla madre de nanocomposite que comprende nanotubos de carbono y la composición de poliolefina 0.

La Figura 3 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina 3 que comprende 1 % en peso de nanotubos de carbono, formada mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 3 con una mezcla madre de nanocomposite que comprende nanotubos de carbono y la composición de poliolefina 0.

35 La Figura 4 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina 4 que comprende 1 % en peso de nanotubos de carbono, formada mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 4 con una mezcla madre de nanocomposite que comprende nanotubos de carbono y la composición de poliolefina 0.

La Figura 5 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina 5 que comprende 1 % en peso de nanotubos de carbono, formada mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 5 con una mezcla madre de nanocomposite que comprende nanotubos de carbono y la composición de poliolefina 0.

40 La Figura 6 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina 6 que comprende 1 % en peso de nanotubos de carbono, formada mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 6 una mezcla madre de nanocomposite que comprende nanotubos de carbono y la composición de poliolefina 0.

La Figura 7 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina, que comprende una composición de poliolefina 2 con 1 % en peso de nanotubos de carbono.

45 La Figura 8 representa una fotografía que muestra una resina de poliolefina que comprende una composición de poliolefina 4 con 1 % en peso de nanotubos de carbono.

Descripción detallada de la invención

50 Antes de describir los presentes nanocomposites de la invención, debe entenderse que la presente invención no se limita a los nanocomposites particulares descritos, ya que tales nanocomposites pueden, por supuesto, variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento no pretende ser limitante, ya que el

alcance de la presente invención estará limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

Como se usa en el presente documento, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes tanto al como al plural, a menos que el contexto dicte claramente de otro modo. A modo de ejemplo, "una nanopartícula" significa una nanopartícula o más de una nanopartícula.

5 Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido de", como se usan en el presente documento, son sinónimos con "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o de extremos abiertos y no excluyen miembros no citados adicionales, elementos o etapas de método. Se apreciará que los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido de", como se usan en el presente documento, comprenden los términos "que consiste en", "consiste" y "consiste en".

10 La cita de intervalos numéricos por puntos extremos incluye todos los números enteros y, cuando corresponda, fracciones incorporadas dentro de ese intervalo (por ejemplo 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refiere a, por ejemplo, varios elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se refiere a, por ejemplo, mediciones). La cita de puntos extremos también incluye los propios valores de puntos extremos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los sub-intervalos incorporados en él.

Todas las referencias citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan por este documento por referencia en su totalidad. En particular, las enseñanzas de todas las referencias referidas en el presente documento se incorporan específicamente por referencia.

20 Según un primer aspecto, la invención proporciona un nanocomposite, que comprende al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite; y una composición de poliolefina que comprende al menos una poliolefina; en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal. Las nanopartículas son nanopartículas de carbono.

25 Preferentemente, el nanocomposite comprende al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite; y al menos una composición que comprende al menos una poliolefina; en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal. En algunas realizaciones, la invención engloba un nanocomposite que consiste en una composición de poliolefina; y al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite; en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal. En algunas realizaciones, la invención engloba un nanocomposite que consiste en una composición de poliolefina; y al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite; en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono, y en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal y un índice de polidispersidad de al menos 8. Debe entenderse que en esta realización los porcentajes en peso de todos los componentes del nanocomposite suman el 100 %.

35 En una realización preferida, la invención proporciona un nanocomposite, que comprende:

una composición de poliolefina, que comprende al menos una poliolefina; y

al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono,

40 en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular bimodal y un índice de polidispersidad de al menos 8.

Como se usa en el presente documento, el término "nanocomposite" se usa para indicar una mezcla de nanopartículas y uno o más polímeros, particularmente una o más poliolefinas. Mezclas adecuadas para el nanocomposite según la invención pueden ser mezclas físicas o mezclas químicas.

El nanocomposite según la invención comprende al menos una composición de poliolefina.

45 Cualquier composición de poliolefina según la invención comprende uno o más poliolefinas. Como se usa en el presente documento, el término "composición de poliolefina" puede referirse a cualquier composición de poliolefina, independientemente de si es una primera o segunda composición de poliolefina. Como se usa en el presente documento, los términos "polímero de olefina" y "poliolefina" se usan indistintamente.

50 En una realización de la invención, el nanocomposite comprende al menos el 50 % en peso de poliolefina basado en el peso total del nanocomposite. En una realización preferida de la invención, el nanocomposite comprende al menos el 80 % en peso de poliolefina basado en el peso total del nanocomposite. En una realización más preferida de la invención, el nanocomposite comprende al menos el 90 % en peso de poliolefina basado en el peso total del nanocomposite.

Las poliolefinas usadas en la presente invención pueden ser cualquier homopolímero de olefina o cualquier copolímero de una olefina y uno o más comonómeros. Las poliolefinas pueden ser atácticas, sindiotácticas o isotácticas. La olefina pueden ser, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, pero también cicloolefinas tales como, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno o norborneno.

5 El comonómero es diferente de la olefina y se elige de forma que sea apto para copolimerización con la olefina. El comonómero también puede ser una olefina como se ha definido anteriormente. Ejemplos adicionales de comonómeros adecuados son acetato de vinilo ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$) o alcohol vinílico (" $\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ", que como tal no es estable y tiende a polimerizar). Ejemplos de copolímeros de olefina aptos para uso en la presente invención son copolímeros al azar de propileno y etileno, copolímeros al azar de propileno y 1-buteno, copolímeros heterofásicos de propileno y etileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

Las poliolefinas más preferidas para su uso en la presente invención son homopolímeros de olefina y copolímeros de una olefina y uno o más comonómeros, en las que dicha olefina y dicho uno o más comonómero es diferente, y en la que dicha olefina es etileno o propileno. El término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para ser polimerizados con monómeros de olefina, preferentemente monómeros de etileno o propileno. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a, alfa-olefinas C_2-C_{20} alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas C_2-C_{20} alifáticas adecuadas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. En una realización, el comonómero es acetato de vinilo.

20 Como se usa en el presente documento, el término "copolímero" se refiere a un polímero, que se prepara enlazando dos tipos diferentes de monómeros en la misma cadena de polímero. Como se usa en el presente documento, el término "homopolímero" se refiere a un polímero que se prepara enlazando monómeros de olefina (preferentemente etileno), en ausencia de comonómeros. La cantidad de comonómero puede ser del 0 al 12 % en peso, basado en el peso de la poliolefina, más preferentemente puede ser del 0 al 9 % en peso y lo más preferentemente puede ser del 0 al 7 % en peso. Un copolímero puede ser un copolímero al azar o de bloque (heterofásico). Preferentemente, el copolímero es un copolímero al azar. Tal homopolímero de olefina y copolímeros de una olefina y uno o más comonómeros son polímeros no polares. Poliolefinas preferidas para su uso en la presente invención son polímeros de propileno y etileno. Preferentemente, la poliolefina está seleccionada de homo- y copolímeros de polietileno y polipropileno. Preferentemente, la poliolefina es polietileno o polipropileno, o un copolímero de los mismos. Preferentemente, la poliolefina es polietileno.

35 En una realización preferida de la invención, la composición de poliolefina comprende al menos el 50 % en peso de poliolefina, con respecto al peso total de la composición de poliolefina. Preferentemente, la composición de poliolefina comprende al menos el 60 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 70 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 80 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 90 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 95 % en peso de poliolefina, preferentemente al menos el 99 % en peso de poliolefina, con respecto al peso total de la composición de poliolefina. En una realización preferida de la invención, la composición de poliolefina comprende al menos el 50 % en peso de polietileno, con respecto al peso total de la composición de poliolefina. Preferentemente, la composición de poliolefina comprende al menos el 60 % en peso de polietileno, preferentemente al menos el 70 % en peso de polietileno, preferentemente al menos el 80 % en peso de polietileno, preferentemente al menos el 90 % en peso de polietileno, por ejemplo al menos el 95 % en peso de polietileno, por ejemplo al menos el 99 % en peso de polietileno, con respecto al peso total de la composición de poliolefina.

45 La composición de poliolefina puede ser viscosa o fluida a una temperatura de 190 °C. La viscosidad η de las composiciones de poliolefina de más adelante puede ser medida por análisis dinámico reológico a una frecuencia de 1 rad/s y una temperatura de 190 °C. Puede medirse según ASTM D4440 usando un analizador dinámico reológico (RDA) 700 de Rheometrics, un diámetro placa-placa de 25 mm y un espacio entre placas de 2 mm +/-0,2 mm. Las mediciones reológicas se realizaron a 190 °C bajo nitrógeno y una tensión del 10 %. Preferentemente, la viscosidad es al menos 10.000 Pa.s, preferentemente al menos 20.000 Pa.s, preferentemente al menos 40.000 Pa.s.

50 En una realización preferida, el índice del fundido a carga alta (HLMI) de la poliolefina es como máximo 25 g/10 min, preferentemente como máximo 20 g/10 min, preferentemente como máximo 15 g/10 min, preferentemente como máximo 10 g/10 min, preferentemente como máximo 8 g/10 min, siendo el índice del fundido a carga alta (HLMI) medido mediante el procedimiento de ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

55 En una realización preferida, el índice del fundido a carga alta (HLMI) de polietileno es como máximo 25 g/10 min, por ejemplo como máximo 20 g/10 min, por ejemplo como máximo 15 g/10 min, preferentemente como máximo 10 g/10 min, preferentemente como máximo 8 g/10 min, siendo el índice del fundido a carga alta (HLMI) medido mediante el procedimiento de ISO 1133 condición G usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

En una realización, la poliolefina tiene una densidad de 0,900 a 0,960 g/cm³, preferentemente de 0,940 a 0,960 g/cm³, como se determina con la norma ISO 1183.

En una realización preferida de la invención, la poliolefina tiene un peso molecular promedio en peso M_w de al

menos 60.000 Da, preferentemente al menos 100.000 Da, preferentemente al menos 200.000 Da. Los pesos moleculares pueden determinarse por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) como se describe en el presente documento más adelante en el método de prueba.

5 En una realización preferida de la invención, la poliolefina tiene un índice de polidispersidad de al menos 10, preferentemente al menos 15.

El índice de polidispersidad se define por la relación M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w con respecto al peso molecular promedio en número M_n como se ha determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) como se describe en el presente documento más adelante en el método de prueba.

10 En una realización preferida de la invención, la poliolefina tiene un índice de ramificación de cadena larga g_{reo} que es al menos 0,65, preferentemente al menos 0,80, preferentemente al menos 0,90. Como se usa en el presente documento, el índice de ramificación de cadena larga (LCB) g_{reo} puede obtenerse por reología según la fórmula

$$g_{reo} = 1,1 / (3,73 + 6,08 * 10^{-7} (M_w)^{2,5} + 0,144 / (\ln(\rho)))$$

en la que M_w es el peso molecular promedio en peso de la poliolefina expresado en kDa y ρ es la densidad de la poliolefina expresada en g/cm^3 .

15 La composición de poliolefina según la invención tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal.

20 Como se usa en el presente documento, el término "poliolefinas monomodales" o "poliolefinas con una distribución de peso molecular monomodal" se refiere a poliolefinas que tienen un máximo en su curva de distribución de peso molecular, que también se define como una curva de distribución unimodal. Como se usa en el presente documento, el término "poliolefinas con una distribución de peso molecular bimodal" o "poliolefinas bimodales" indica poliolefinas que tienen una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de peso molecular unimodal. Por el término "poliolefinas con una distribución de peso molecular multimodal" o "poliolefinas multimodales" se indica poliolefinas con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos, curvas de distribución unimodal.

25 En una realización, la distribución de peso bimodal comprende una fracción másica baja del 10 al 90 % en peso y una fracción másica alta que está comprendida de tal forma que la suma sea el 100 % en peso, con el % en peso con respecto al peso total de la poliolefina; preferentemente una fracción másica baja del 20 al 80 % en peso, incluso más preferentemente del 30 al 70 % en peso, lo más preferentemente del 40 al 60 % en peso, y una fracción másica alta que está comprendida de tal forma que la suma sea el 100 % en peso, con el % en peso con respecto al peso total de la poliolefina. En una realización, la distribución bimodal tiene una distribución de peso molecular unimodal que tiene un peso molecular promedio en peso de como máximo 50 kDa, preferentemente como máximo 25 kDa, y tiene una distribución de peso molecular unimodal que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 50 kDa, preferentemente al menos 100 kDa. En una realización, la poliolefina comprende una fracción másica baja que tiene un peso molecular promedio en peso de como máximo 50 kDa, preferentemente como máximo 25 kDa, del 10 al 90 % en peso y una fracción másica alta que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 50 kDa, preferentemente al menos 100 kDa, que está comprendida de tal forma que la suma sea el 100 % en peso, con el % en peso con respecto al peso total de la poliolefina. En una realización, la poliolefina comprende del 20 al 80 % en peso, incluso más preferentemente del 30 al 70 % en peso, lo más preferentemente del 40 al 60 % en peso de una fracción másica baja que tiene un peso molecular promedio en peso de como máximo 50 kDa, preferentemente como máximo 25 kDa, y una fracción másica alta que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 50 kDa, preferentemente al menos 100 kDa, que está comprendida de tal forma que la suma sea el 100 % en peso, con el % en peso con respecto al peso total de la poliolefina.

45 La composición de poliolefina bimodal o multimodal puede ser una mezcla física o una mezcla química de dos o más poliolefinas monomodales. Preferentemente, la composición de poliolefina comprende una mezcla química de dos o más poliolefinas monomodales. Preferentemente, la composición de poliolefina comprende una mezcla química de dos poliolefinas monomodales.

En una realización preferida, la poliolefina usada en la composición de poliolefina tiene una distribución de peso multimodal; preferentemente la poliolefina usada en la composición de poliolefina tiene una distribución de peso bimodal.

50 La poliolefina, tal como el polietileno, puede prepararse en presencia de cualquier catalizador conocido en la técnica. Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que produce un cambio en la tasa de una reacción de polimerización sin ser él mismo consumido en la reacción. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. Estos catalizadores se denominarán catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. En una realización preferida de la invención, la composición de poliolefina comprende una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado de un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno, o

ambos; preferentemente preparada en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

El término "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador ZN" se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general M^1X_v , en la que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado de grupo IV a VII de la tabla periódica de los elementos, en la que X es un halógeno, y en la que v es la valencia del metal. Preferentemente, M^1 es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio, y lo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y lo más preferentemente cloro. Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metales de transición comprenden, pero no se limitan a, $TiCl_3$ y $TiCl_4$. Catalizadores ZN adecuados para su uso en la invención se describen en los documentos US6930071 y US6864207, que se incorporan en el presente documento por referencia.

En algunas realizaciones, la poliolefina es una poliolefina producida en presencia de partículas pequeñas de catalizador de Ziegler-Natta. La poliolefina puede producirse en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta con un tamaño de partícula promedio (D50) de como máximo 15 μm , preferentemente como máximo 13 μm , preferentemente como máximo 10 μm , preferentemente como máximo 8 μm , por ejemplo como máximo 5 μm y preferentemente al menos 3 μm . El D50 se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño inferior al D50. El D50 puede medirse por análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern después de haber puesto el catalizador en suspensión en ciclohexano. Sistemas de Malvern adecuados incluyen las series Malvern 2000, Malvern 2600 y Malvern 3600. El Malvern MasterSizer también puede ser útil, ya que puede medir con más exactitud la D50 hacia el extremo más bajo del intervalo, por ejemplo, para tamaños de partícula promedio de menos de 8 μm , aplicando la teoría de Mie, usando medios ópticos apropiados.

En una realización preferida, la poliolefina usada en la composición de poliolefina es una poliolefina multimodal preparada en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta. Por ejemplo, la poliolefina puede ser un polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

El término "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metales de transición que consiste en átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del grupo IV de la tabla periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos de uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno tiene diversas ventajas. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y la geometría del metaloceno pueden variarse para adaptarse a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un único sitio metálico, que permite más control de la ramificación y distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena en crecimiento de polímero.

En una realización, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general (I) o (II):



o



en las que los metalocenos según la fórmula (I) son metalocenos que no sirven de puente y los metalocenos según la fórmula (II) son metalocenos que sirven de puente;

en las que dicho metaloceno según la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes entre sí;

en las que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en las que cada Ar está seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en las que cada uno de dicho grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en halógenos, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3 en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

en las que M es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

en las que cada Q está seleccionado independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

en las que R^1 es un grupo o resto divalente que sirve de puente de los dos grupos Ar y seleccionado del grupo que

consiste en un alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, y en las que dicho R¹ está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en halógenos, un hidrosililo, un grupo SiR³₃ en el que R³ es un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

El término "hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono", como se usa en el presente documento, pretende referirse a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; cicloalquilo C₃-C₂₀; arilo C₆-C₂₀; alquil C₇-C₂₀-arilo y aril C₇-C₂₀-alquilo, o cualquier combinación de los mismos. Grupos hidrocarbilo a modo de ejemplo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Átomos de halógeno a modo de ejemplo incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno, se prefieren flúor y cloro.

El término "hidrocarboxi que tiene 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un radical que tiene la fórmula -O-R_a en la que R_a es hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono. Grupos hidrocarboxi preferidos son grupos alcoxi. El término "alcoxi" o "alquiloxi", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical que tiene la fórmula -O-R_b en la que R_b es alquilo. Ejemplos no limitantes de grupos alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentiloxi, amiloxi, hexiloxi, heptiloxi y octiloxi. Grupos hidrocarboxi preferidos son metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y amiloxi.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo radical de hidrocarburo saturado lineal o ramificado unido por enlaces carbono-carbono sencillos que tiene 1 o más átomos de carbono, por ejemplo 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo 2 a 3 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice en el presente documento siguiendo un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo mencionado. Así, por ejemplo, alquilo C₁₋₁₂ significa un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo C₁₋₁₂ son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena, heptilo y sus isómeros de cadena, octilo y sus isómeros de cadena, nonilo y sus isómeros de cadena, decilo y sus isómeros de cadena, undecilo y sus isómeros de cadena, dodecilo y sus isómeros de cadena.

Como se usa en el presente documento, el término "cicloalquilo C₃₋₂₀", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o parcialmente saturado que contiene de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de cicloalquilo C₃₋₂₀ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

Como se usa en el presente documento, el término "arilo C₆₋₂₀", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarbilo aromático poliinsaturado que tiene un único anillo (es decir, fenilo) o múltiples anillos aromáticos condensados juntos (por ejemplo, naftaleno), o unidos covalentemente, que normalmente contienen 6 a 20 átomos de carbono; en el que al menos un anillo es aromático. Ejemplos de arilo C₆₋₂₀ incluyen fenilo, naftilo, indanilo, bifenilo o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo.

El término "arilalquilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un alquilo como se define en el presente documento, en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos con un arilo como se define en el presente documento. Ejemplos de radicales arilalquilo incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo, y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilarilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo arilo como se define en el presente documento, en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos con un alquilo como se define en el presente documento.

Ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero no se limitan a dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp₂ZrCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp₂TiCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp₂HfCl₂); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butyl-ciclopentadienil)circonio, dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsilileno-bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il)circonio, dicloruro de difenilmetileno-(ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmetileno-[1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Los catalizadores de metaloceno pueden proporcionarse sobre un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que es químicamente no reactivo con ninguno de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, además de óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del grupo II o XIII, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. Sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos de metales del grupo II o XIII son materiales de soporte preferidos. Ejemplos preferidos de tales óxidos mixtos son sílice-alúminas. El más preferido es la sílice. La sílice puede estar en forma granulada, aglomerada, pirogénica u otra forma. El soporte es

preferentemente un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador de metaloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice. En una realización, el catalizador usado para preparar la poliolefina es un catalizador de metaloceno-alumoxano soportado que comprende un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice porosa.

- 5 En algunas realizaciones, la poliolefina usada en la composición de poliolefina es una poliolefina multimodal preparada en presencia de un catalizador de metaloceno. Por ejemplo, la poliolefina puede ser un polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de metaloceno.

10 El nanocomposite según la invención comprende al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite. Por ejemplo, el nanocomposite de la presente invención puede comprender al menos el 10 % en peso, por ejemplo al menos el 12 % en peso de nanopartículas, más preferentemente al menos el 15 % en peso de nanopartículas, más preferentemente al menos el 20 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite. En alguna realización, el nanocomposite comprende al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite. Por ejemplo, el nanocomposite de la presente invención puede comprender al menos el 10 % en peso, por ejemplo al menos el 12 % en peso de nanopartículas, más preferentemente al menos el 15 % en peso de nanopartículas, más preferentemente al menos el 20 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, y en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono.

15 En algunas realizaciones preferidas de la invención, el nanocomposite comprende del 5 % al 99 % en peso de nanopartículas, preferentemente del 10 % al 75 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite. En algunas realizaciones preferidas de la invención, el nanocomposite comprende del 5 % al 99 % en peso de nanopartículas, preferentemente del 10 % al 75 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono. En algunas realizaciones preferidas de la invención, el nanocomposite comprende del 5 % al 99 % en peso de nanopartículas de carbono, preferentemente del 10 % al 75 % en peso, preferentemente del 20 % al 50 % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite.

20 Las nanopartículas usadas en la presente invención pueden generalmente caracterizarse por tener un tamaño de 1 a y 500 nm. En el caso de, por ejemplo, nanotubos, esta definición de tamaño puede limitarse a dos dimensiones solo, es decir, la tercera dimensión puede estar fuera de estos límites. Las nanopartículas son nanopartículas de carbono. En una realización, las nanopartículas están seleccionadas del grupo que comprende nanotubos, nanofibras, negro de carbono, nanografeno, nanografito, y mezclas de los mismos. En una realización, las nanopartículas están seleccionadas del grupo que comprende carbono, nanofibras, nanografeno, nanografito, negro de carbono, y mezclas de los mismos. Preferentemente, las nanopartículas están seleccionadas del grupo que comprende nanotubos, nanofibras, negro de carbono, y mezclas de los mismos. Son más preferidos nanotubos, nanofibras, y mezclas de los mismos. Los más preferidos son nanotubos.

25 30 35 40 45 50 55 Nanotubos adecuados que van a usarse en la invención puede ser de forma cilíndrica y estructuralmente relacionados con fulerenos, un ejemplo de los cuales es el fullereno de Buckminster (C_{60}). Los nanotubos adecuados pueden ser abiertos o están terminados en sus extremos. La tapa terminal puede ser, por ejemplo, una semiesfera de fullereno de tipo Buckminster. Los nanotubos fabricados en la presente invención pueden fabricarse a partir de los elementos de grupo XIV de la tabla periódica de los elementos, tales como carbono (nanotubos de carbono o CNT) o silicio (nanotubos de silicio), o mezclas de los mismos, tales como nanotubos de SiC, o a partir de una combinación de elementos de los grupos XIII y XV de la tabla periódica de los elementos (véase la tabla periódica de los elementos de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)), tal como, por ejemplo, una combinación de boro o aluminio con nitrógeno o fósforo. También pueden fabricarse nanotubos adecuados a partir de silicio y una combinación de los elementos de los grupos XIII, XIV y XV de la tabla periódica de los elementos. Alternativamente, también pueden fabricarse nanotubos adecuados a partir de carbono y una combinación de elementos de los grupos XIII, XIV y XV de la tabla periódica de los elementos. También pueden fabricarse nanotubos adecuados a partir de silicio y una combinación de elementos de los grupos XIII, XIV y XV de la tabla periódica de los elementos. También pueden seleccionarse nanotubos adecuados del grupo que comprende nanotubos de disulfuro de tungsteno, nanotubos de dióxido de titanio, nanotubos de disulfuro de molibdeno, nanotubos de cobre, nanotubos de bismuto, nanotubos de dióxido de cerio, nanotubos de óxido de cinc, y mezclas de los mismos. En una realización preferida, las nanopartículas son nanotubos de carbono. Preferentemente, los nanotubos usados en la presente invención se fabrican a partir de carbono, es decir, comprenden más del 90 %, más preferentemente más del 95 %, incluso más preferentemente más del 99 % y lo más preferentemente más del 99,9 % de su peso total en carbono; tales nanotubos se denominan generalmente "nanotubos de carbono" (CNT). Según una realización preferida de la invención, las nanopartículas son nanotubos de carbono. Sin embargo, también pueden estar presentes cantidades menores de otros átomos.

60 Nanotubos de carbono adecuados que van a usarse en la presente invención puede fabricarse por cualquier método conocido en la técnica. Pueden fabricarse por la descomposición por catalizador de hidrocarburos, una técnica que se llama deposición catalítica de vapor de carbono (CCVD). Otros métodos de fabricación de nanotubos de carbono incluyen el método de la descarga de arco, la descomposición por plasma de hidrocarburos o la pirólisis de poliolefina seleccionada bajo condiciones oxidativas seleccionadas. Los hidrocarburos de partida pueden ser

acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto que contenga carbono gaseoso o volátil. El catalizador, si está presente, se usa en o bien forma pura o bien en forma soportada. La presencia de un soporte mejora enormemente la selectividad de los catalizadores, pero contamina los nanotubos de carbono con partículas del soporte, además del hollín y carbono amorfo preparados durante la pirólisis. La purificación puede eliminar estos subproductos e impurezas. Esto puede llevarse a cabo según las dos siguientes etapas:

1) la disolución de las partículas del soporte, normalmente llevada a cabo con un agente apropiado que depende de la naturaleza del soporte y

2) la eliminación del componente de carbono pirolítico, normalmente basado en o bien procedimientos de oxidación o bien de reducción.

Los nanotubos pueden existir como nanotubos de una sola pared (SWNT) y nanotubos de pared múltiple (MWNT), es decir, nanotubos que tienen una única pared y nanotubos que tienen más de una pared, respectivamente. En los nanotubos de una sola pared, una hoja de un átomo de grosor de átomos, por ejemplo, una hoja de un átomo de grosor de grafito (también llamado grafeno), se enrolla sin interrupciones para conformar un cilindro. Los nanotubos de pared múltiple consisten en varios de tales cilindros dispuestos concéntricamente. La disposición en un nanotubo de pared múltiple puede describirse por el denominado modelo de la muñeca rusa, en el que una muñeca más grande se abre para revelar una muñeca más pequeña.

En una realización, las nanopartículas son nanotubos de carbono de pared múltiple, más preferentemente nanotubos de carbono de pared múltiple que tienen en promedio de 5 a 15 paredes.

Los nanotubos, independientemente de si son de una sola pared o de pared múltiple, pueden caracterizarse por su diámetro externo o por su longitud, o por ambos.

Los nanotubos de una sola pared se caracterizan preferentemente por un diámetro externo de al menos 0,5 nm, más preferentemente de al menos 1 nm, y lo más preferentemente de al menos 2 nm. Preferentemente, su diámetro externo es como máximo 50 nm, más preferentemente como máximo 30 nm y lo más preferentemente como máximo 10 nm. Preferentemente, la longitud de los nanotubos de una sola pared es al menos 0,1 μm , más preferentemente al menos 1 μm , incluso más preferentemente al menos 10 μm . Preferentemente, su longitud es como máximo 50 mm, más preferentemente como máximo 25 mm.

Los nanotubos de pared múltiple se caracterizan preferentemente por un diámetro externo de al menos 1 nm, más preferentemente de al menos 2 nm, 4 nm, 6 nm o 8 nm, y lo más preferentemente de al menos 10 nm. El diámetro externo preferido es como máximo 100 nm, más preferentemente como máximo 80 nm, 60 nm o 40 nm, y lo más preferentemente como máximo 20 nm. Lo más preferentemente, el diámetro externo está en el intervalo de 10 nm a 20 nm. La longitud preferida de los nanotubos de pared múltiple es al menos 50 nm, más preferentemente al menos 75 nm, y lo más preferentemente al menos 100 nm. Su longitud preferida es como máximo 20 mm, más preferentemente como máximo 10 mm, 500 μm , 250 μm , 100 μm , 75 μm , 50 μm , 40 μm , 30 μm o 20 μm , y lo más preferentemente como máximo 10 μm . La longitud más preferida está en el intervalo de 100 nm a 10 μm . En una realización, los nanotubos de carbono de pared múltiple tienen un diámetro externo promedio en el intervalo de 10 nm a 20 nm o una longitud promedio en el intervalo de 100 nm a 10 μm , o ambos.

Ejemplos no limitantes de nanotubos de carbono de pared múltiple comercialmente disponibles son Graphistrength™ 100, disponible de Arkema, y Nanocyl™ NC 7000, disponible de Nanocyl.

En una realización, las nanopartículas son nanofibras. Nanofibras adecuadas para su uso en la presente invención preferentemente tienen un diámetro de al menos 1 nm, más preferentemente de al menos 2 nm y lo más preferentemente de al menos 5 nm. Preferentemente, su diámetro es como máximo 500 nm, más preferentemente como máximo 300 nm, y lo más preferentemente como máximo 100 nm. Su longitud puede variar de 10 μm a varios centímetros.

Preferentemente, las nanofibras usadas en la presente invención son nanofibras de carbono, es decir, comprenden al menos el 50 % en peso de carbono, con respecto al peso total de la nanofibra. Preferentemente, las nanofibras adecuadas usadas en la presente invención comprenden poliolefinas, poliamidas, poliestirenos o poliésteres, además de poliuretanos, policarbonatos, poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), polimetacrilato, poli(óxido de etileno), poli(cloruro de vinilo), o cualquier mezcla de los mismos.

Nanofibras adecuadas para la presente invención pueden prepararse por cualquier método adecuado, tal como, por ejemplo, por extracción de una fibra fundida-hilada o hilada en disolución, por síntesis en plantilla, separación de fases, auto-ensamblaje, electrohilado de una disolución de poliolefina o electrohilado de un fundido de poliolefina.

En una realización, las nanopartículas son partículas de negro de carbono. El negro de carbono se prepara a partir de partículas de carbono microcristalinas finamente dispersas, que se obtienen mediante combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos líquidos o gaseosos. Las partículas de negro de carbono se caracterizan por un diámetro en el intervalo de 5 nm a 500 nm, aunque tienen una gran tendencia a formar aglomerados. El negro de carbono comprende del 96 % al 99 % en peso de carbono, con respecto a su peso total, siendo el resto

hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre o cualquier combinación de los mismos. Las propiedades superficiales del negro de carbono pueden ser dominadas por grupos funcionales que comprenden oxígeno, tales como grupos hidroxilo, carboxilo o carbonilo, localizados sobre su superficie.

5 En una realización, las nanopartículas son nanografeno. El grafeno en general, y que incluye nanografeno, puede ser una única hoja o una pila de varias hojas que tienen tanto dimensiones de escala micrométrica como nanométrica, tales como en algunas realizaciones un tamaño de partícula promedio de 1 a 20 μm , específicamente 1 a 15 μm , y una dimensión de espesor promedio (el más pequeño) en dimensiones nanométricas inferiores a o iguales a 50 nm, específicamente inferiores a o iguales a 25 nm, y más específicamente inferiores o iguales a 10 nm. Un nanografeno a modo de ejemplo puede tener un tamaño de partícula promedio de 1 a 5 μm , y específicamente 2 a 4 μm . El grafeno, que incluye nanografeno, puede prepararse por exfoliación de nanografito o mediante un procedimiento de síntesis por "descompresión" de un nanotubo para conformar una cinta de nanografeno. La exfoliación para conformar grafeno o nanografeno puede llevarse a cabo por exfoliación de una fuente de grafito tal como grafito, grafito intercalado y nanografito. Métodos de exfoliación a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, aquellos puestos en práctica en la materia tales como fluoración, intercalación de ácido, intercalación de ácido seguida de tratamiento de choque térmico, y similares, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. La exfoliación del nanografito proporciona un nanografeno que tiene menos capas que el nanografito no exfoliado. Se apreciará que la exfoliación de nanografito puede proporcionar el nanografeno como una única hoja de solo una molécula de espesor, o como una pila en capas de relativamente algunas hojas. En una realización, el nanografeno exfoliado tiene menos de 50 capas de hojas individuales, específicamente menos de 20 capas de hojas individuales, específicamente menos de 10 capas de hojas individuales, y más específicamente menos de 5 capas de hojas individuales. En una realización, el nanografeno tiene una relación de aspecto en el intervalo de superior o igual a aproximadamente 100:1, por ejemplo, superior o igual a aproximadamente 1000:1. En una realización, el nanografeno tiene un área superficial superior o igual a aproximadamente 40 m^2/gramos de área de adsorción de superficie de nitrógeno. Por ejemplo, el área superficial es mayor que o igual a aproximadamente 100 m^2/gramos de área de adsorción de superficie de nitrógeno. En una realización, el nanografeno está expandido.

En una realización, las nanopartículas son nanografito. El nanografito puede hacerse multicapa por expansión a alta temperatura en horno a partir de grafito natural tratado con ácido o expansión por calentamiento en microondas a partir de grafito natural saturado de humedad. En una realización, el nanografito es un nanografito multicapa que tiene al menos una dimensión con un espesor inferior a 100 nm. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el grafito puede ser mecánicamente tratado tal como por molino de chorro de aire para pulverizar las partículas de nanografito. La pulverización de las partículas garantiza que el copo de nanografito y otras dimensiones de las partículas sean inferiores a 20 micrómetros, lo más probablemente inferiores a 5 micrómetros.

Las nanopartículas pueden formar agregados de nanopartículas en el nanocomposite. Preferentemente, el tamaño de cada agregado de nanopartícula en el nanocomposite es como máximo 125 μm , preferentemente como máximo 100 μm , preferentemente como máximo 75 μm , preferentemente como máximo 50 μm . En una realización, el tamaño de cada agregado de nanopartículas en el nanocomposite es como máximo 40 μm , preferentemente como máximo 30 μm , preferentemente como máximo 20 μm , preferentemente como máximo 10 μm .

El tamaño de agregados de nanopartículas puede medirse por transmisión microscopía electrónica (TEM) o por microscopía óptica, que permite la visualización de nanopartículas aisladas. Preferentemente, el material compuesto se corta en secciones de microtomo, normalmente con una anchura de sección de 0,05 a 100 μm , preferentemente de 50 a 100 μm , y se investiga con un microtomo. Esto permite evaluar los agregados más grandes de CNT y da una indicación de su tamaño.

En una realización preferida, el grado de dispersión de las nanopartículas en la composición de poliolefina puede evaluarse por un método basado en ISO 18553:2002. Como parte de dicho método basado en ISO 18553:2002, puede determinarse el tamaño de agregados de nanopartículas dispersos en la composición de poliolefina.

El grado de dispersión de las nanopartículas en la composición de poliolefina puede evaluarse usando la absorptividad (molar) del nanocomposite.

Como se usa en el presente documento, los términos "coeficiente de absorción molar", "coeficiente de extinción molar", "absortividad molar" y "absortividad" se usan indistintamente y se refieren a la medición de cómo de fuerte una especie química absorbe luz a una longitud de onda dada. Diferentes disciplinas tienen diferentes convenciones en cuanto a si la absorbancia es napieriana o decádica, es decir, se define con respecto a la transmisión mediante el logaritmo natural o común. Como se usa en el presente documento, la absorptividad molar es decádica.

La identificación cualitativa de un nanocomposite puede lograrse comparando el espectro de absorción del nanocomposite con los espectros de sustancias conocidas. Una sustancia conocida puede determinarse midiendo la absorbancia a una o más longitudes de onda y usando la ley de Beer-Lambert y la absorptividad molar para calcular su concentración molar. Las concentraciones también pueden determinarse a partir de una función analítica o una curva de calibración analítica.

Según una realización de la invención, la absorptividad ϵ del nanocomposite a una longitud de onda λ de 800 nm es al

menos 250 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de nanopartículas, en el que el % en peso se calcula con respecto al peso total del nanocomposite, en el que la absorptividad se calcula usando la ecuación de Lambert-Beer $A = lC\epsilon$, en la que A es la absorbancia, l es el espesor de la muestra en cm y C es la concentración de nanopartículas en % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite. Según una realización de la invención, la diferencia en la absorptividad molar $\Delta\epsilon$ del nanocomposite a una longitud de onda λ de 800 nm en comparación con el nanocomposite sin nanopartículas es al menos 75 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de nanopartículas, en el que el % en peso se calcula con respecto al peso total del nanocomposite, en el que la absorptividad se calcula usando la ecuación de Lambert-Beer $A = lC\epsilon$, en la que A es la absorbancia, l es el espesor de la muestra en cm y C es la concentración de nanopartículas en % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite.

El método para medir la absorptividad de un nanocomposite puede realizarse como se describe en el presente documento más adelante. Una rebanada del nanocomposite se corta en una sección delgada, preferentemente con un espesor de 40 μm a 100 μm . La sección delgada se funde entre dos portaobjetos microscópicos y entonces se presiona bajo compresión. La temperatura está por encima del punto de fusión del nanocomposite, preferentemente entre 200 y 250 °C, preferentemente 220 °C. La muestra puede comprimirse manualmente. Se mide el espesor de la rebanada. La rebanada se pone entonces dentro de un espectrofotómetro y se envía un haz de luz con longitud de onda de 800 nm sobre la muestra. Se registra la absorbancia y se calcula la absorptividad (molar) siguiendo la ecuación de Lambert-Beer.

En una realización de la invención, el nanocomposite comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo que comprende un antioxidante, un antiácido, un absorbente de UV, un agente antiestático, un agente estabilizante de la luz, un secuestrante de ácido, un lubricante, un agente de nucleación/clarificante, un colorante o un peróxido. Una visión general de aditivos adecuados pueden encontrarse en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers, que se incorpora por este documento por referencia en su totalidad.

La invención también engloba el nanocomposite como se describe en el presente documento en el que el nanocomposite comprende del 0 % al 10 % en peso de al menos un aditivo, basado en el peso total del nanocomposite. En una realización preferida, dicho nanocomposite comprende menos del 5 % en peso de aditivo, basado en el peso total del nanocomposite, por ejemplo del 0,1 al 3 % en peso de aditivo, basado en el peso total del nanocomposite.

En una realización preferida, el nanocomposite comprende un antioxidante. Antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos tales como tetraquis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (denominado en el presente documento Irganox 1010), fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenilo) (denominado en el presente documento Irgafos 168), 3DL-alfa-tocoferol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, éster estearílico de ácido dibutilhidroxifenilpropiónico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocínámico, 2,2'-metilbis(6-terc-butil-4-metil-fenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de hexametileno, bencenopropanamida, N,N'-1,6-hexanodilbis[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi] (Antioxidante 1098), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dietilo, bis[monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato] de calcio, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol (Antioxidante 245), 6,6'-di-terc-butil-4,4'-butilidendi-m-cresol, 3,9-bis(2-(3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo)-1,1-dimetiletil)-2,4,8,10-tetraoxaesp[iro[5.5]undecano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, tris[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de (2,4,6-trioxo-1,3,5-triazina-1,3,5(2H,4H,6H)-tril)trietileno, isocianurato de tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil), isocianurato de tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil), bis[3,3-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato] de etileno y 2,6-bis[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil]octahidro-4,7-metano-1H-indenil]-4-metil-fenol. Antioxidantes adecuados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos con funcionalidad doble tales como 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-m-metil-fenol) (Antioxidante 300), 2,2'-sulfanodilbis(6-terc-butil-4-metilfenol) (Antioxidante 2246-S), 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno, 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol, N-(4-hidroxifenil)estearamida, [[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]butilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de hexadecilo, acrilato de 2-(1,1-dimetiletil)-6-[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil]metil]-4-metilfenilo, y CAS N.º 128961-68-2 (Sumilizer GS). Antioxidantes adecuados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes aminos tales como N-fenil-2-naftilamina, poli(1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-quinolina), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-1-naftilamina, CAS N.º 68411-46-1 (Antioxidante 5057) y 4,4-bis(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina (Antioxidante KY 405). En una realización preferida, el antioxidante está seleccionado de tetraquis[3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (denominado en el presente documento Irganox 1010), fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenilo) (denominado en el presente documento Irgafos 168), o una mezcla de los mismos.

La presente invención también engloba un procedimiento de preparación de una mezcla madre de nanocomposite según el primer aspecto de la invención, que comprende mezclar en fundido una composición de poliolefina con al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, para conformar un nanocomposite. Las nanopartículas son nanopartículas de carbono. En una realización, la mezcla en fundido se realiza en ausencia de un disolvente.

El procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso ya que es simple y no requiere compuestos

adicionales, tales como, por ejemplo, compatibilizadores. Por lo tanto, el procedimiento de preparación del nanocomposite de la presente invención se caracteriza preferentemente por la ausencia de un compatibilizador. En otras palabras, el procedimiento de preparación preferido del nanocomposite de la presente invención se caracteriza por no hacer uso de compatibilizadores para distribuir homogéneamente las nanopartículas en la composición de poliolefina.

A diferencia de todas las expectativas, se ha encontrado que el uso de compatibilizadores no es necesario para lograr una dispersión homogénea de nanopartículas en una composición de poliolefina como se ha definido anteriormente. Sorprendentemente, el presente procedimiento de preparación de un nanocomposite de la presente invención ha dado muy buenos resultados para polímeros no polares tales como poliolefinas.

En una realización preferida de la invención, la composición de poliolefina para su uso en el procedimiento descrito anteriormente es en forma de un copo, polvo, o pella, preferentemente en forma de un copo.

Como se usa en el presente documento, el término "copo" se refiere al material de poliolefina que se prepara en un reactor de circuito con la partícula de catalizador dura en el núcleo de cada grano del polvo. Como se usa en el presente documento, el término "resina" engloba tanto el copo preparado en el reactor de circuito, además de la poliolefina posteriormente fundida y/o peletizada.

Como se usa en el presente documento, los términos "producto de poliolefina" o "pella de poliolefina" se definen como material de poliolefina que se prepara mediante combinación y homogeneización de la resina, por ejemplo con equipo de mezcla y/o de prensa extrusora. Preferentemente, las partículas de poliolefina tienen un diámetro promedio (D50) de como máximo 2 mm, más preferentemente como máximo 1 mm, más preferentemente como máximo 100 µm. D50 se define como el tamaño de partícula para el que el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tienen un tamaño inferior a D50. El tamaño promedio de las partículas se evalúa preferentemente por tamizado de partículas. Alternativamente, el tamaño puede medirse usando mediciones ópticas, preferentemente con un Camsizer.

Como se usa en el presente documento, el término "polvo de poliolefina" se refiere a copo de poliolefina molidos o pellas de poliolefina molidas.

Preferentemente, los nanocomposites se procesan a una temperatura por encima de la temperatura de fusión, es decir, se procesan en fundido. En una realización preferida de la invención, el procedimiento de la presente invención comprende la etapa de procesar el nanocomposite a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de dicho nanocomposite; en la que esta etapa comprende preferentemente extruir una mezcla de la composición de poliolefina y las nanopartículas en una prensa extrusora.

La temperatura de fusión del nanocomposite puede determinarse, por ejemplo, por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La DSC puede realizarse con un equipo Perkin-Elmer Pyris 1. En un experimento de DSC típico, la muestra se calienta primero hasta 200 °C a una tasa de 20 °C/min con el fin de fundir completamente el nanocomposite y eliminar su historia termomecánica. La muestra se mantiene a 200 °C durante 3 min. Entonces la muestra se enfría a -40 °C a una tasa de 20 °C/min y se calienta otra vez a 200 °C a 20 °C/min. La temperatura de fusión se mide durante la segunda etapa de calentamiento y se corresponde con el máximo del punto de fusión. El patrón usado para calibrar la tasa de calentamiento y de enfriamiento es indio. Se observa que generalmente la temperatura de fusión del nanocomposite será sustancialmente la misma que la de la composición de poliolefina.

Dicha etapa de procesamiento en fundido puede ser, por ejemplo, una peletización, es decir, la producción de pellas por extrusión en fundido del nanocomposite, o puede ser un procedimiento seleccionado del grupo que comprende extrusión de fibra, extrusión de película, extrusión de hojas, extrusión de tuberías, moldeo por soplado, rotomoldeo, moldeo por derretimiento, moldeo por inyección, moldeo por inyección-estiramiento y soplado y termoformado por extrusión. Lo más preferentemente, la etapa de procesamiento en fundido es un procedimiento seleccionado del grupo que comprende peletización, extrusión de fibra, extrusión de película, extrusión de hojas y rotomoldeo.

La presente invención se refiere preferentemente a extrusión. Como se usa en el presente documento, los términos "extrusión" o "procedimiento de extrusión", "peletización" o "peletizar" se usan en el presente documento como sinónimos y se refieren al procedimiento de transformación de la resina de poliolefina en un "producto de poliolefina" o en "pellas" después de la peletización. El procedimiento comprende preferentemente varios equipos conectados en serie, que incluyen uno o más husillos giratorios en una prensa extrusora, una boquilla y medios para cortar los filamentos extruidos en pellas.

Preferentemente, la resina de poliolefina se alimenta al aparato de extrusión a través de una válvula, preferentemente un husillo de alimentación o una válvula giratoria, y se transporta - mientras que pasa a un medidor de flujo - a la al menos una zona de alimentación del aparato de extrusión. Preferentemente, se proporciona nitrógeno en la zona de alimentación para prevenir que el aire entre en el aparato de extrusión, para así limitar la degradación de poliolefina.

Después de ser alimentada en la prensa extrusora, la resina de poliolefina se transporta preferentemente junto con el husillo giratorio de la prensa extrusora. Están presentes altas fuerzas de cizallamiento en la prensa extrusora y

aumenta la temperatura de producto. El producto de poliolefina, opcionalmente en presencia de aditivos, se funde y se homogeneiza y se mezcla.

5 La prensa extrusora puede tener uno o más medios de calentamiento, por ejemplo una camisa para calentar los cilindros de la prensa extrusora o una unidad de aceite caliente. El husillo en la prensa extrusora puede ser el vehículo sobre el que se desplaza el producto de poliolefina. La forma del husillo puede determinar junto con la velocidad a la que gira el husillo, expresada en rpm, la velocidad a la que el producto se mueve y la presión obtenida en la prensa extrusora. El husillo en la mezcladora de husillo puede ser accionado por un motor, preferentemente un motor eléctrico. En una realización preferida de la invención, la prensa extrusora tiene una velocidad del husillo de 10 a 2000 rpm, por ejemplo de 100 a 1000 rpm, por ejemplo de 150 a 300 rpm.

10 El producto de poliolefina fundido y homogeneizado puede ser adicionalmente bombeado y presurizado por una bomba en el extremo de la prensa extrusora, preferentemente accionada por un motor eléctrico. Preferentemente, el producto de poliolefina fundido se filtra adicionalmente por medio de un filtro para eliminar impurezas y para reducir la cantidad de geles. Preferentemente, el producto es entonces empujado a través de una boquilla, preferentemente una placa de boquillas, proporcionada en un peletizador. En una realización, la poliolefina sale de la placa de boquillas como un gran número de fideos que entonces se suministran a agua de refrigeración de la pella y son cortadas bajo el agua en el peletizador por cuchillas giratorias. Las partículas pueden enfriarse con el agua y conformar las pellas que son transportadas a secciones de procesamiento adicionales, por ejemplo a una sección de embalaje.

20 Preferentemente, los nanocomposites se procesan a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del nanocomposite. Como se usa en el presente documento, la temperatura de descomposición del nanocomposite es la misma que la temperatura de descomposición de la composición de poliolefina. En una realización preferida de la invención, la temperatura es de 150 °C a 300 °C, preferentemente de 200 °C a 250 °C.

25 La presente invención también engloba el uso de un nanocomposite según el primer aspecto de la invención como una mezcla madre, preferentemente en la que el nanocomposite se mezcla con una poliolefina para preparar una resina de poliolefina. En particular, la invención proporciona un procedimiento de preparación de una resina de poliolefina que comprende una poliolefina y un nanocomposite que comprende la etapa de mezclar un nanocomposite según el primer aspecto de la invención con una poliolefina. En una realización, la mezcla se realiza en ausencia de un disolvente.

30 La poliolefina que va a usarse en la resina puede ser como se ha descrito anteriormente para la poliolefina de la composición de poliolefina. Características que fueron preferidas para la poliolefina en la composición de poliolefina también se prefieren para la poliolefina en la resina de poliolefina. En una realización, la poliolefina para su uso en la resina tiene las mismas propiedades que la composición de poliolefina para su uso en el nanocomposite. En una realización preferida, la poliolefina para su uso en la resina tiene propiedades diferentes que la composición de poliolefina del nanocomposite. En una realización, la poliolefina para su uso en la resina tiene malas propiedades de dispersión de nanotubos de carbono en comparación con la poliolefina para su uso en la composición de poliolefina del nanocomposite.

En una realización preferida, la poliolefina para su uso en la resina es una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado de un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno, o un catalizador de cromo.

40 El término "catalizadores de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos por deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o de aluminio. Ejemplos ilustrativos de los catalizadores de cromo comprenden, pero no se limitan a, CrSiO_2 o CrAl_2O_3 .

45 La poliolefina para su uso en la resina puede ser viscosa o fluida a una temperatura de 190 °C. La viscosidad η de la poliolefina puede medirse por análisis dinámico reológico a una frecuencia de 1 rad/s y una temperatura de 190 °C, como se describe en el presente documento anteriormente. Preferentemente, la viscosidad es al menos 10.000 Pa.s, preferentemente al menos 20.000 Pa.s, preferentemente al menos 40.000 Pa.s.

50 En una realización preferida, el índice del fundido a carga alta (HLMI) de la poliolefina para su uso en la resina es como máximo 25 g/10 min, preferentemente como máximo 20 g/10 min, preferentemente como máximo 15 g/10 min, preferentemente como máximo 10 g/10 min, preferentemente como máximo 8 g/10 min, siendo el índice del fundido a carga alta (HLMI) medido mediante el procedimiento de ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

55 En una realización preferida, el índice del fundido a carga alta (HLMI) del polietileno para su uso en la resina es como máximo 25 g/10 min, preferentemente como máximo 20 g/10 min, preferentemente como máximo 15 g/10 min, preferentemente como máximo 10 g/10 min, preferentemente como máximo 8 g/10 min, siendo el índice del fundido a carga alta (HLMI) medido mediante el procedimiento de ISO 1133 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

En una realización preferida, la resina de poliolefina comprende del 0,001 % al 25 % en peso de nanopartículas,

preferentemente del 0,002 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de la resina.

Preferentemente, la poliolefina está seleccionada de homo- y copolímeros de polietileno y polipropileno. Preferentemente, la poliolefina es polietileno.

- 5 La invención también engloba la resina de poliolefina como se obtiene por el procedimiento según el tercer aspecto de la invención.

Según un cuarto aspecto, la invención proporciona artículos conformados que comprenden la resina de poliolefina según el segundo aspecto de la invención.

- 10 Debido a las propiedades mecánicas mejoradas de la poliolefina en la resina, es adecuada para una amplia variedad de aplicaciones.

- 15 Las propiedades mecánicas mejoradas hacen que la resina sea adecuada para aplicaciones de fibra. La resina también puede transformarse en una película con capacidad de impresión mejorada, mejor tensión superficial, elevada capacidad de sellado térmico y a alta frecuencia, rigidez mejorada y transpirabilidad potenciada. La película también tiene buenas propiedades de barrera contra gases atmosféricos, en particular oxígeno y nitrógeno. La resina también puede usarse para fabricar bolsas, por ejemplo, para aplicaciones médicas. La resina también es adecuada para aplicaciones típicas de inyección, extrusión y de moldeo por estiramiento y soplado, pero también termoconformado, espumado y rotomoldeo. Los artículos fabricados según estos procedimientos pueden ser mono- o multicapa, comprendiendo al menos una de las capas la resina de la invención.

- 20 Los nanocomposites de la invención se caracterizan por ser una mezcla madre excelente para la preparación de una resina de poliolefina. Los nanocomposites y la resina obtenida con ellos tienen una excelente dispersión de las nanopartículas en ellos. Los presentes inventores han mostrado que los presentes nanocomposites o resina no comprendieron agregados de nanopartículas por encima de 125 μm . Los nanocomposites y resinas de la invención pueden ser fácilmente producidos bajo condiciones de procesamiento flexible, mientras que se conduce a dispersión homogénea de las nanopartículas. El método proporciona ventajas tales como fácil mezcla y facilidad de procesamiento.

- 25 Las ventajas de la presente invención se ilustran por los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Métodos de prueba

- 30 La determinación de la distribución de nanopartículas puede realizarse por microscopía electrónica de transmisión (TEM): se prepararon muestras de resina de poliolefina bajo condiciones estándar. A partir de estas muestras de resina de poliolefina se cortaron rebanadas de micrótopo que tenía un espesor promedio de 130 nm en condiciones criogénicas. Entonces se comprobó ópticamente un área de aprox. 1 mm por 1 mm para la presencia de cualquier nanopartícula aglomerada.

- 35 La distribución de nanopartículas en la resina de poliolefina se determinó basándose en la norma ISO 18553:2002. Se cortó una rebanada de la resina de poliolefina después de la extrusión usando una cuchilla de afeitarse. La sección delgada se fundió entre dos portaobjetos de microscopio y entonces se presionó bajo compresión. El espesor de la rebanada estuvo comprendido entre 40 μm y 100 μm , preferentemente 60 μm . Entonces se comprobó ópticamente un área de 5 mm por 5 mm para la presencia de cualquier nanopartícula aglomerada. El microscopio usado fue un Leica DMLP, con un objetivo 5X de Leica y una cámara DFC495 de Leica.

- 40 La densidad de las composiciones de poliolefina se midió por equilibrio hidrostático, según ISO 1183.

Para polietileno, se determinó HLMI usando el procedimiento de ISO 1133 condición G con una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

Para polietileno, se determinó MI2 usando el procedimiento de ISO 1133 condición D con una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

- 45 Para polipropileno, se determinó MI2 usando el procedimiento de ISO 1133 condición M con una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.

- 50 La viscosidad η de las composiciones de poliolefina se midió por análisis dinámico reológico a una frecuencia de 1 rad/s y una temperatura de 190 °C, según ASTM D4440, usando un analizador dinámico reológico (RDA) 700 de Rheometrics, un diámetro de placa de 25 mm y un espacio entre placas de 2 mm +/- 0,2 mm. Las mediciones reológicas se realizaron a 190 °C bajo nitrógeno y un 10 % de deformación.

Se determinan pesos moleculares (promedio en peso y promedio en número) por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) a alta temperatura (145 °C). Se disuelve una muestra de 10 mg de polipropileno o polietileno a 160 °C

en 10 ml de triclorobenceno (calidad industrial) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el Alliance GPCV 2000 de WATERS son:

- Volumen de inyección: +/- 400 µl
- Preparación de muestras automáticas y temperatura del inyector: 160 °C
- 5 - Temperatura de la columna: 145 °C
- Temperatura del detector: 160 °C
- Conjunto de columnas: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E
- Caudal: 1 ml/min
- Detector: Detector de infrarrojos (2800-3000 cm⁻¹)
- 10 - Calibración: Patrones estrechos de poliestireno (comercialmente disponibles)

El cálculo para polipropileno se basó en la relación de Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PP}) = \log_{10}(M_{PS}) - 0,25323$); corte en el extremo de bajo peso molecular a $M_{PP} = 1000$.

- El cálculo para polietileno se basó en la relación de Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 - \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$) (o $K_{PE}M_{PE}^{\alpha_{PE}+1} = K_{PS}M_{PS}^{\alpha_{PS}+1}$, con $K_{PS} = 0,000167$, $K_{PE} = 0,000525$, $\alpha_{PS} = 0,7$ y $\alpha_{PE} = 0,76$); corte en el extremo de bajo peso molecular a $M_{PE} = 1000$.

La distribución de peso molecular (MWD) (polidispersidad) se calcula entonces como M_w/M_n .

Preparación de muestras

- La composición 0 de poliolefina contiene un copo comercialmente disponible (TOTAL PETROCHEMICALS) de un homopolímero de polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que tiene un índice de fusión a carga alta de 6 g/10 min, medido según ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición 0 de poliolefina tiene una densidad de 0,955 g/cm³ medida según ISO 1183, una viscosidad η de 52500 Pa.s, un peso molecular promedio en peso M_w de 330 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 19.

- Todos los ejemplos se realizaron con nanotubos de carbono de pared múltiple Nanocyl NC 7000, que tienen una densidad aparente de 50-150 kg/m³, un tamaño de aglomerado medio de 200-500 µm, un contenido de carbono superior al 90 % en peso, un número medio de 5-15 paredes, un diámetro medio externo de 10-15 nm y una longitud de 0,1-10 µm. Todos los ejemplos contienen 1 % en peso de nanotubos de carbono, con respecto al peso total del nanocomposite.

La mezcla de antioxidantes usada en los ejemplos consiste en 2 partes de Irgafos 168 y 1 parte de Irganox 1010.

- La mezcla madre de nanocomposite (denominada en el presente documento "nanocomposite 0") usada en los ejemplos se formó por el siguiente procedimiento: se pesaron 100 g de polvo de nanotubos de carbono y se añadieron a 900 g de copo de poliolefina en una bolsa de plástico. Los nanotubos de carbono y el copo de poliolefina se mezclaron físicamente juntos en la bolsa de plástico y se añadieron 2500 ppm de la mezcla de antioxidantes a la mezcla. La mezcla se transfirió entonces dentro de una tolva y se extruyó en fundido usando una prensa extrusora de doble husillo Leistritz ZSE 18HPE (temperatura = 220 °C, velocidad del husillo = 200 rpm). A la salida de la prensa extrusora, el nanocomposite se enfrió hasta temperatura ambiente usando un baño de agua y finalmente se cortó en pellas usando un peletizador Pell-Tec.

- La resina de poliolefina de los ejemplos (denominadas en el presente documento "resinas 1 a 6") usada en los ejemplos se formó por el siguiente procedimiento: se pesaron 100 g de nanocomposite 1 (mezcla madre) y se añadieron a 900 g de copo de poliolefina en una bolsa de plástico. La mezcla madre y el copo de poliolefina se mezclaron físicamente juntos en la bolsa de plástico y se añadieron 2500 ppm de la mezcla de antioxidantes a la mezcla. La mezcla se transfirió entonces dentro de una tolva y se extruyó en fundido usando una prensa extrusora de doble husillo Leistritz ZSE 18HPE (temperatura = 220 °C, velocidad del husillo = 200 rpm). A la salida de la prensa extrusora, la resina se enfrió hasta temperatura ambiente usando un baño de agua y finalmente se cortó en pellas usando un peletizador Pell-Tec.

- Las resinas de poliolefina en los ejemplos comparativos se formaron por el siguiente procedimiento (denominadas en el presente documento "resinas 7 y 8"): se pesaron 10 g de polvo de nanotubos de carbono y se añadieron a 990 g de copo de poliolefina en una bolsa de plástico. Los nanotubos de carbono y el copo de poliolefina se mezclaron físicamente juntos en la bolsa de plástico y se añadieron 2500 ppm de la mezcla de antioxidantes a la mezcla. La mezcla se transfirió entonces dentro de una tolva y se extruyó en fundido usando una prensa extrusora de doble husillo Leistritz ZSE 18HPE (temperatura = 220 °C, velocidad del husillo = 200rpm). A la salida de la prensa extrusora, el nanocomposite se enfrió hasta temperatura ambiente usando un baño de agua y finalmente se cortó en

pellas usando un peletizador Pell-Tec.

Ejemplo 1

5 La composición de poliolefina 1 contiene un copo de un homopolímero de polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de metalloceno que tiene un índice de fusión a carga alta de 11 g/10 min, medido según ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 1 tiene una densidad de 0,949 g/cm³ medida según ISO 1183, una viscosidad η de 35000 Pa.s, un peso molecular promedio en peso M_w de 160 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 10.

10 La Figura 1 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 1, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 1 con una mezcla madre de nanocomposite 0 como se ha descrito anteriormente. El agregado de nanopartículas más grande tiene un tamaño de 20 μ m.

Ejemplo 2

15 La composición de poliolefina 2 contiene un copo de un homopolímero de polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que tiene un índice de fusión de 19 g/10 min, medido según ISO 1133 a 190 °C y 2,16 kg. La composición de poliolefina 2 tiene una densidad de 0,951 g/cm³ medida según ISO 1183, una viscosidad η de 500 Pa.s, un peso molecular promedio en peso M_w de 50 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 4.

20 La Figura 2 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 2, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 2 con una mezcla madre de nanocomposite 0 como se ha descrito anteriormente. El agregado de nanopartículas más grande tiene un tamaño de 102 μ m.

Ejemplo 3

25 La composición de poliolefina 3 contiene un copo comercialmente disponible (de TOTAL PETROCHEMICALS) de un homopolímero de polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que tiene un índice de fusión a carga alta de 8 g/10 min, medido según ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 3 tiene una densidad de 0,950 g/cm³ medida según ISO 1183, una viscosidad η de 42600 Pa.s, un peso molecular promedio en peso M_w de 250 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 17.

La Figura 3 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 3, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 3 con una mezcla madre de nanocomposite 0 como se ha descrito anteriormente. El agregado de nanopartículas más grande tiene un tamaño de 24 μ m.

Ejemplo 4

30 La composición de poliolefina 4 contiene un copo comercialmente disponible (de TOTAL PETROCHEMICALS) de un homopolímero de polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador de cromo que tiene un índice de fusión a carga alta de 2,1 g/10 min medido según ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 4 tiene una densidad de 0,954 g/cm³ medida según ISO 1183, una viscosidad η de 62900 Pa.s, un peso molecular promedio en peso M_w de 340 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 13.

35 La Figura 4 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 4, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 4 con una mezcla madre de nanocomposite 0 como se ha descrito anteriormente. El agregado de nanopartículas más grande tiene un tamaño en el intervalo de 10-20 μ m.

Ejemplo 5

40 La composición de poliolefina 5 contiene un copo comercialmente disponible (de TOTAL PETROCHEMICALS) de un homopolímero de polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que tiene un índice de fusión de 0,9 g/10 min medido según ISO 1133 a 190 °C y 2,16 kg. La composición de poliolefina 5 tiene una densidad de 0,958 g/cm³ medida según ISO 1183, una viscosidad η de 9000 Pa.s, un peso molecular promedio en peso M_w de 110 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 5.

45 La Figura 5 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 5, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 5 con una mezcla madre de nanocomposite 0 como se ha descrito anteriormente. El agregado de nanopartículas más grande tiene un tamaño de 40 μ m.

Ejemplo 6

50 La composición de poliolefina 6 contiene un copo comercialmente disponible (de TOTAL PETROCHEMICALS) de un homopolímero de polipropileno monomodal preparado en presencia de un catalizador de metalloceno que tiene un índice de fusión de 25 g/10 min, medido según ISO 1133 a 230 °C y 2,16 kg. La composición de poliolefina 6 tiene una viscosidad η de 300 Pa.s medida según ISO 1183, un peso molecular promedio en peso M_w de 150 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 2.

La Figura 6 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 6, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 6 con una mezcla madre de nanocomposite 0 como se ha descrito anteriormente. El agregado de nanopartículas más grande tiene un tamaño de 54 μm .

Ejemplo comparativo 7

5 La Figura 7 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 7, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 2 según el Ejemplo 2 con nanotubos de carbono como se ha descrito anteriormente usando el procedimiento como se ha descrito anteriormente.

10 La dispersión de nanopartículas en el Ejemplo 2 mejora en comparación con el Ejemplo comparativo 7. El tamaño de agregados de nanopartículas es mucho más pequeño. Los agregados de nanopartículas más grandes tienen tamaños de 174 μm y 274 μm .

Ejemplo comparativo 8

15 La Figura 8 muestra una vista de microscopía óptica de la resina 8, obtenida mezclando y extruyendo la composición de poliolefina 4 según el Ejemplo 4 con nanotubos de carbono como se ha descrito anteriormente usando el procedimiento como se ha descrito anteriormente. Los agregados de nanopartículas más grandes tienen tamaños de 84 μm , 103 μm y 177 μm .

La dispersión de nanopartículas en el Ejemplo 4 mejora en comparación con el Ejemplo comparativo 8. El tamaño de agregados de nanopartículas es mucho más pequeño.

Los resultados de los ejemplos muestran claramente que los nanocomposites de la presente invención muestran homogeneidad y dispersión mucho más mejoradas cuando se comparan con los ejemplos comparativos.

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Un nanocomposite que comprende:
- una composición de poliolefina, que comprende al menos una poliolefina; y
 - al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono;
- 5 en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal, y un índice de polidispersidad de al menos 8.
- 2.- El nanocomposite según la reivindicación 1, en el que la absorptividad ϵ del nanocomposite a una longitud de onda λ de 800 nm es al menos 250 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de nanopartículas basado en el peso total del nanocomposite, en el que la absorptividad se calcula usando la ecuación de Lambert-Beer $A = lC\epsilon$, en la que A es la absorbancia, l es el espesor de la muestra en cm y C es la concentración de nanopartículas en % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite.
- 10 3.- El nanocomposite según la reivindicación 1 o 2, en el que las nanopartículas están seleccionadas del grupo que comprende nanotubos, nanofibras, negro de carbono, nanografeno, nanografito, y mezclas de los mismos; preferentemente en el que las nanopartículas son nanotubos.
- 15 4.- El nanocomposite según la reivindicación 3, en el que las nanopartículas son nanotubos de carbono.
- 5.- El nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de poliolefina comprende una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado de un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno, o ambos; preferentemente preparada en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.
- 20 6.- El nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la poliolefina tiene un índice de fusión a carga alta (HLMI) inferior a 25 g/10 min, siendo el índice de fusión a carga alta (HLMI) medido mediante el procedimiento de ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.
- 7.- El nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la poliolefina tiene un peso molecular promedio en peso M_w de al menos 60.000 Da, preferentemente al menos 100.000 Da, preferentemente al menos 200.000 Da.
- 25 8.- El nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición de poliolefina comprende al menos el 50 % en peso de poliolefina, con respecto al peso total de la composición de poliolefina.
- 9.- Un procedimiento de preparación de un nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende mezclar en fundido una composición de poliolefina con al menos el 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, para conformar un nanocomposite, en el que las nanopartículas son nanopartículas de carbono, y la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal y un índice de polidispersidad de al menos 8.
- 30 10.-El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la composición de poliolefina está en forma de un copo, polvo, o pella, preferentemente en forma de un copo.
- 35 11.-Un procedimiento de preparación de una resina de poliolefina que comprende una poliolefina y un nanocomposite que comprende la etapa de mezclar un nanocomposite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 con una poliolefina.
- 12.-El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la resina de poliolefina comprende del 0,001 % al 25 % en peso de nanopartículas, preferentemente del 0,002 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de la poliolefina resina.
- 40 13.-El procedimiento según la reivindicación 11 o 12, en el que la poliolefina es una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado de un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno, o un catalizador de cromo.
- 45 14.-El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la poliolefina está seleccionada de homo- y copolímeros de polietileno y polipropileno.
- 15.-Artículos conformados que comprenden la resina de poliolefina obtenida por un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.

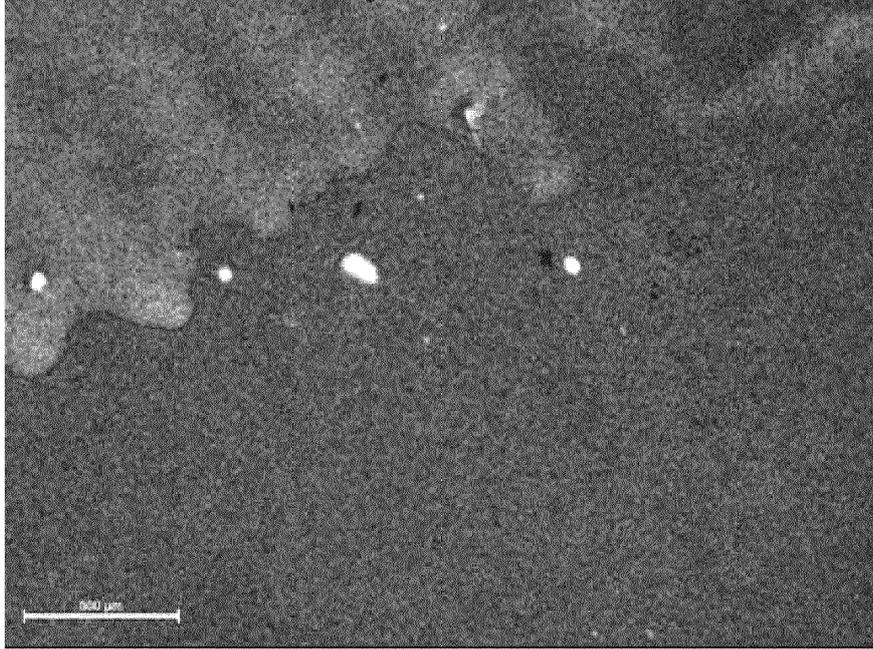


FIG. 1

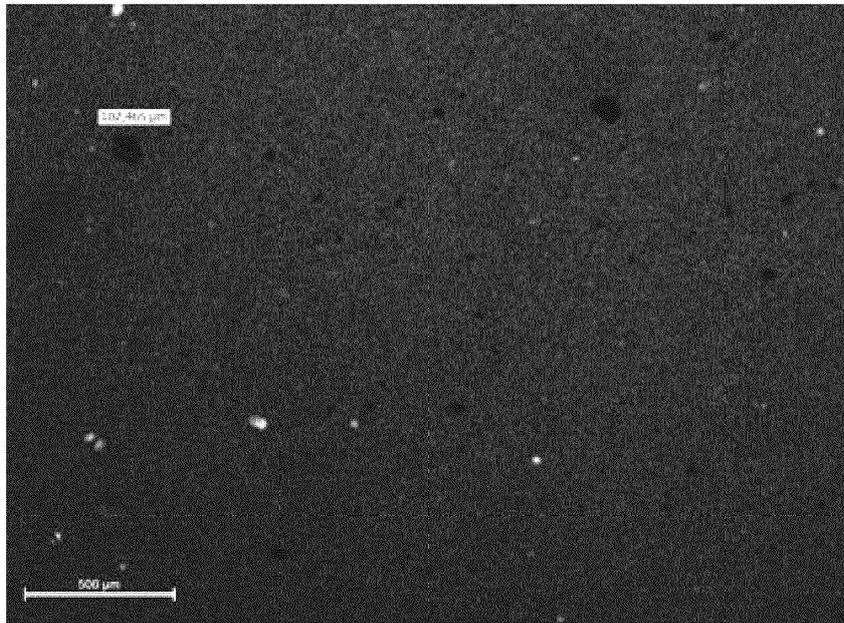


FIG. 2

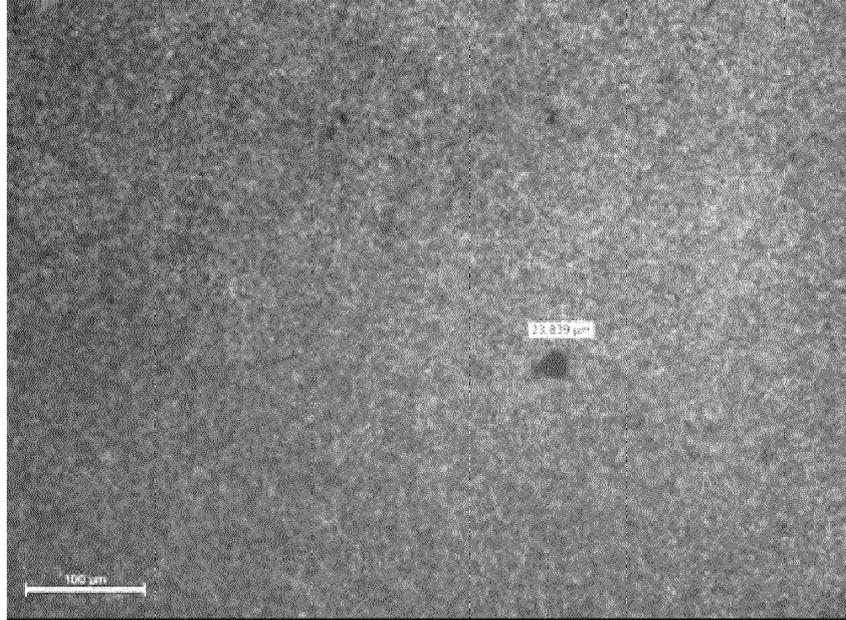


FIG. 3

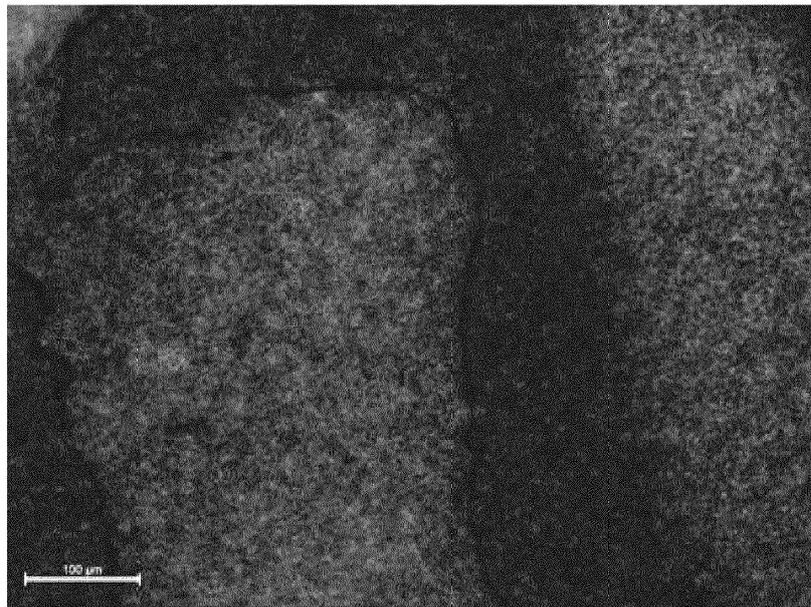


FIG. 4

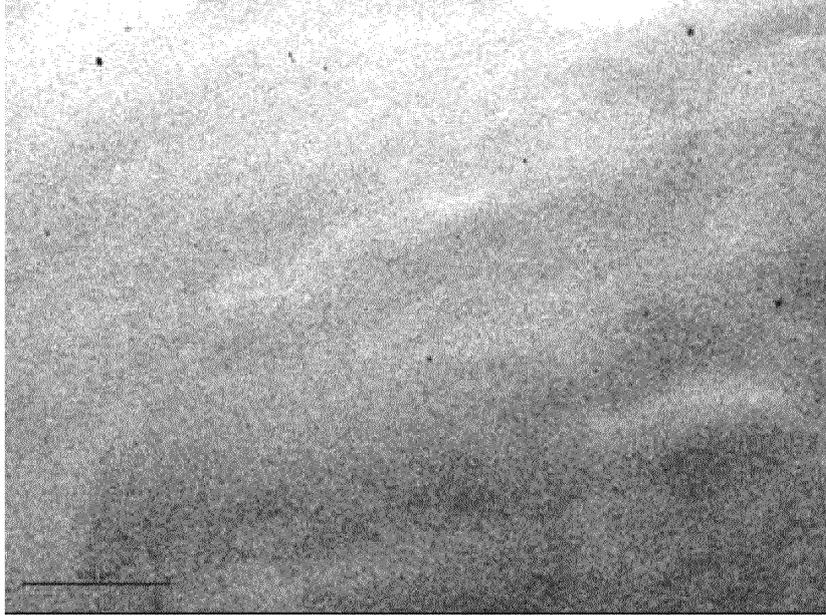


FIG. 5

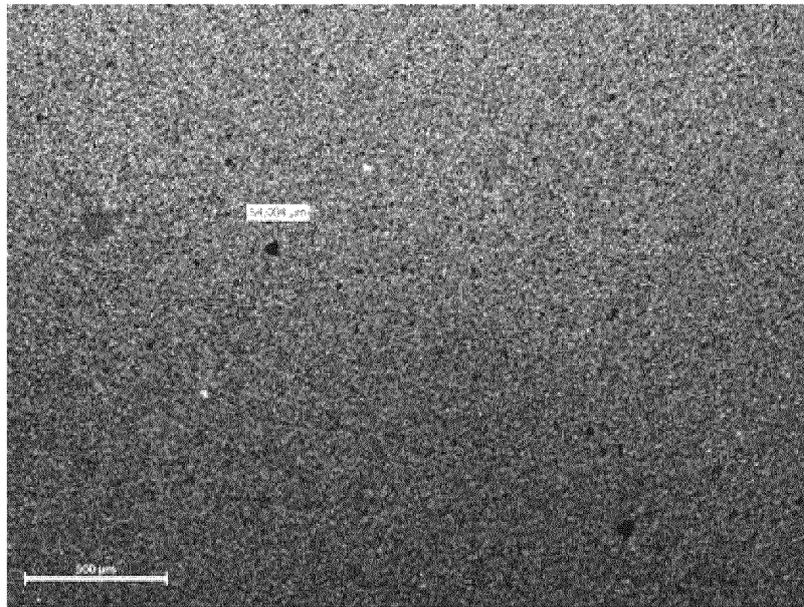


FIG. 6

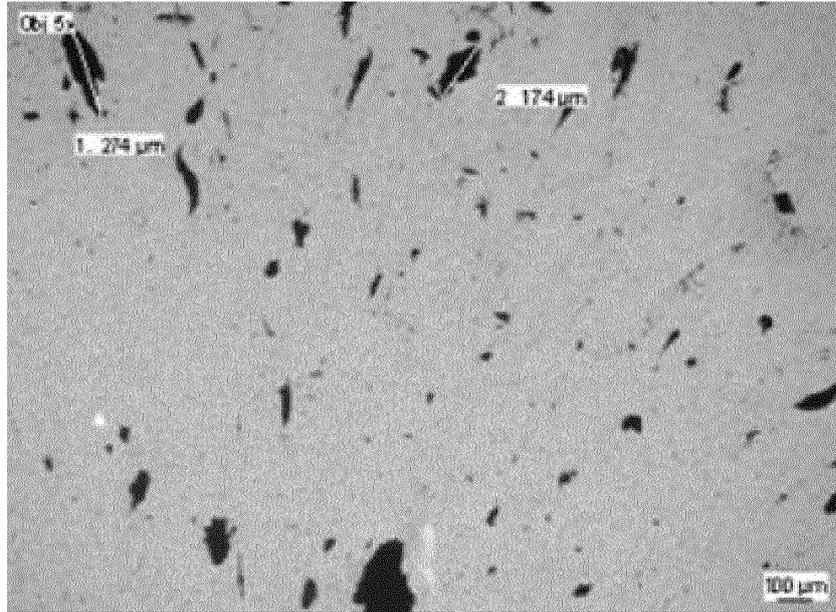


FIG. 7

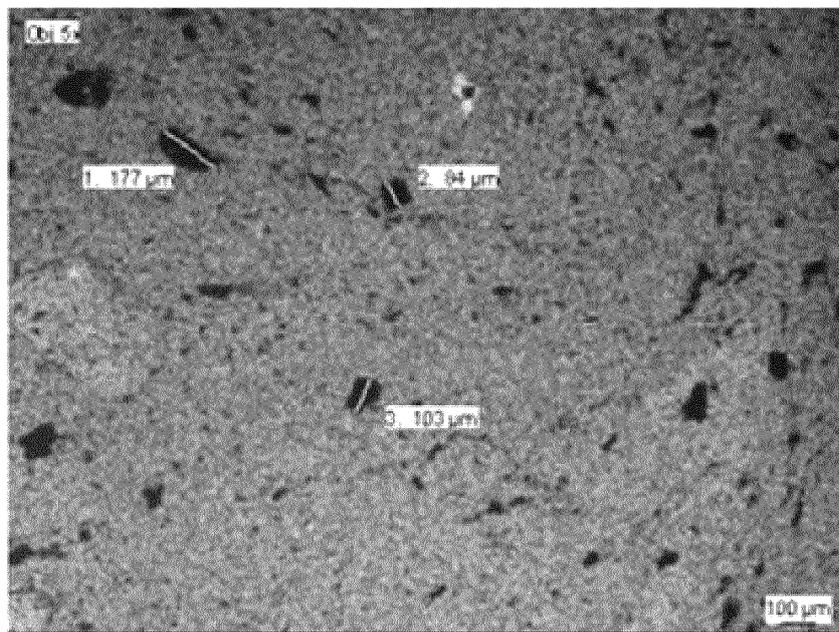


FIG. 8