

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 133**

51 Int. Cl.:

C08K 3/14	(2006.01)
C08K 3/26	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
C08K 7/24	(2006.01)
C08L 23/02	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2012 PCT/EP2012/070415**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053944**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2012 E 12775230 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2766417**

54 Título: **Nanocomposite**

30 Prioridad:

13.10.2011 EP 11185106

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

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 2 644 133 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 a un procedimiento para la preparación de dicho nanocomposite.

Antecedentes de la invención

10 Las nanopartículas ofrecen propiedades interesantes y con frecuencia inesperadas debido a que sus propiedades se deben más al resultado de la superficie de las partículas que al volumen aparente. Por ejemplo, las nanopartículas pueden mostrar propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, sorprendentes incluso a bajas concentraciones. Las propiedades de las nanopartículas han suscitado interés en la ciencia de polímeros, en particular para el refuerzo de polímeros. La atención particular se ha centrado en los nanotubos de carbono (CNTs).

15 Un factor importante en el refuerzo de polímeros es la distribución de las nanopartículas en el polímero. Se piensa que las nanopartículas, y en particular los nanotubos de carbono, deberían distribuirse de forma ideal en el polímero y cada nanopartícula estar revestida individualmente con el polímero, para que se puede lograr una transferencia de carga eficiente a las nanopartículas. La falta de homogeneidad, es decir, la distribución no uniforme de las nanopartículas, puede crear puntos débiles y una distribución no uniforme de tensión, lo que conduce en consecuencia, de la mejor manera, a aumentos únicamente marginales de las propiedades mecánicas.

20 Debido a las dificultades en cuanto a dispersión, los deseos de mejorar drásticamente las propiedades mecánicas del polímero por medio de la incorporación de nanopartículas no se han cumplido aún. De este modo, sigue siendo necesario mejorar la distribución de las nanopartículas en los polímeros. Se presentan diversos procedimientos en la referencia para obtener una buena dispersión de CNTs en los polímeros, y poliolefinas en particular, tales como polimerización in-situ y el uso de un agente de compatibilidad.

25 En la polimerización in-situ: en este enfoque, los CNTs se usan como soporte para el catalizador, sustituyendo los soportes más clásicos como fosfato de alúmina o sílice. Tras la impregnación o depósito del catalizador sobre el soporte-CNT, el catalizador sobre soporte se puede introducir en un reactor de polimerización. Al final de la polimerización, los residuos de catalizador (que contienen CNTs) se pueden dispersar bien en la matriz polimérica. Un inconveniente principal de este enfoque es la necesidad de introducir el catalizador sobre soporte-CNT en un reactor de polimerización industrial. De hecho, al final de la polimerización de olefina-CNT, puede ser necesario una limpieza completa del reactor. Dicha limpieza puede ser difícil por motivos de seguridad (debido a las incertidumbres en cuanto a toxicidad de CNT, no debería haber contaminación de los CNTs 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 operación).

35 Uso de un agente de compatibilidad: se conocen numerosos productos como agentes de compatibilidad interesantes para las mezclas de polímero-CNT. Desafortunadamente, los agentes de compatibilidad eficaces pueden corresponder a productos demasiado costosos. El coste final del CNT/agente de compatibilidad/polímero puede aumentar significativamente debido a la presencia de dicho agente de compatibilidad.

Sigue siendo necesario proporcionar nanocomposites con dispersión mejorada de las nanopartículas. También sigue siendo necesario proporcionar procedimientos para obtener nanocomposites con dispersión mejorada de las nanopartículas.

Sumario de la invención

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

45 Los inventores han descubierto ahora que estos objetivos se pueden cumplir ya sea individualmente o en cualquier combinación por medio del presente nanocomposite y el procedimiento para su producción. Los inventores han descubierto sorprendentemente que mediante la selección apropiada de la poliolefina apropiada, se puede lograr de forma sencilla una buena dispersión de nanopartículas usando procedimientos de extrusión convencionales.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona un nanocomposite, que comprende:

- 50 - una composición de poliolefina que comprende al menos una poliolefina; y
- al menos un 0,001 % en peso de las nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite;

en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal.

Preferentemente, la presente invención proporciona un nanocomposite, que comprende:

- una composición de poliolefina que comprende al menos una poliolefina; y
- al menos un 0,001 % en peso de las nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio o nanopartículas de SiC;

en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona artículos conformados que comprenden el nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención engloba un procedimiento de preparación del nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una composición de poliolefina, en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal;

(b) proporcionar al menos un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite; y

(c) mezclar las nanopartículas proporcionadas con la composición de poliolefina proporcionada para obtener el nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Preferentemente, la presente invención engloba un procedimiento de preparación del nanocomposite, que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una composición de poliolefina, en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal;

(b) proporcionar al menos un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio o nanopartículas de SiC; y

(c) mezclar las nanopartículas proporcionadas con la composición de poliolefina proporcionada para obtener el nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con las características de las reivindicaciones independientes u otras reivindicaciones dependientes según sea apropiado.

En los siguientes capítulos, se definen diferentes aspectos de la invención con más detalle. Cada aspecto definido de este modo se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica indicada como preferida o ventajosa.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa una fotografía que muestra un nanocomposite que comprende un 1 % en peso de nanotubos de carbono y polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador de Cr (composición de poliolefina 1).

La Figura 2 representa una fotografía que muestra un nanocomposite que comprende un 1 % en peso de los nanotubos de carbono y polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de ZN (composición de poliolefina 2).

La Figura 3 representa una fotografía que muestra un nanocomposite que comprende un 1 % en peso de nanotubos de carbono y polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador de Cr (composición de poliolefina 3).

La Figura 4 representa una fotografía que muestra un nanocomposite que comprende un 1 % en peso de nanotubos de carbono y polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador ZN (composición de poliolefina 4).

La Figura 5 representa una fotografía que muestra un nanocomposite que comprende un 1 % en peso de nanotubos de carbono y polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de metaloceno (composición de poliolefina 5).

La Figura 6 representa una fotografía que muestra un nanocomposite que comprende un 1 % en peso de

nanotubos de carbono y polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de metaloceno (composición de poliolefina 5).

5 La Figura 7 representa una fotografía que muestra un nanocomposite que comprende un 1 % en peso de nanotubos de carbono y polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de metaloceno (composición de poliolefina 5).

Descripción detallada de la invención

10 Antes de describir los nanocomposites de la invención, se comprende que la presente invención no se limita a los nanocomposites particulares descritos, ya que dichos nanocomposites pueden, por supuesto, variar. También se comprende que no se pretende que la terminología usada en el presente documento sea limitante, ya que el alcance de la presente invención se limita únicamente a las reivindicaciones adjuntas.

Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno" y "el" y "la" incluyen tanto referencias en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A modo de ejemplo, "una nanopartícula" significa una nanopartícula o más de una nanopartícula.

15 La expresión "que comprende", "comprende" y la expresión "comprendido por" tal y como se usan en el presente documento son sinónimos de "incluir", "incluye" o "contener", "contiene", y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros adicionales, no citados, elementos o etapas del procedimiento. Se apreciará que la expresión "que comprende", el término "comprende" y la expresión "comprendido por", tal y como se usan en el presente documento comprenden la expresión "que consiste en", el término "consiste" y la expresión "consiste en".

20 La cita de los intervalos numéricos por criterios de valoración incluye todos los números enteros y, cuando resulta apropiado, las fracciones subsumidas dentro del intervalo (por ejemplo de 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando hace referencia a, por ejemplo, un número de elementos, y puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando hace referencia a, por ejemplo, mediciones). La cita de los criterios de valoración también incluye los propios valores del criterio de valoración (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Se pretende que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluya todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo.

25 Todas las referencias citadas en el presente documento descriptiva se incorporan por referencia en su totalidad. En particular, las consideraciones de todas las referencias de la presente memoria se incorporan por referencia.

30 De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona un nanocomposite, que comprende al menos un 0,001 % en peso de las nanopartículas, con respecto al peso total de los nanocomposites y al menos una composición de poliolefina; en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal. En una realización preferida, las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio, o nanopartículas de SiC. En una realización, las nanopartículas son nanopartículas de carbono. En una realización, las nanopartículas son nanopartículas de silicio. En una realización, las nanopartículas son nanopartículas de SiC. Preferentemente, el nanocomposite comprende al menos un 0,001 % en peso de nanopartículas con respecto al peso total del nanocomposite, y una composición que comprende al menos una poliolefina; en la que la 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 un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite; en la 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 un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite; en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio, o nanopartículas de SiC, y en el que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal. Se comprende que en esta realización los porcentajes en peso de todos los componentes del nanocomposite suman un 100 %.

Tal como se usa en el presente documento, el término "nanocomposite" se usa para indicar una mezcla de nanopartículas y uno o más polímeros, en particular una o más poliolefinas. Las mezclas apropiadas del nanocomposite de acuerdo con la invención pueden ser mezclas físicas o mezclas químicas.

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

50 La composición de poliolefina de acuerdo con la invención comprende una o más poliolefinas. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "polímero de olefina" y el término "poliolefina" se usan de forma intercambiable.

55 En una realización de la invención, el nanocomposite comprende al menos un 50 % en peso de poliolefina, basado en el peso total del nanocomposite. En una realización preferente de la invención, el nanocomposite comprende al menos un 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 un 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 puede 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. El comonómero es diferente de la olefina y se escoge de forma que se adapte a la copolimerización con la olefina. El comonómero también puede ser una olefina como se ha definido anteriormente. Ejemplos adicionales de comonómeros apropiados 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). Los ejemplos de copolímeros de olefina apropiados para su uso en la presente invención son copolímeros aleatorios de propileno y etileno, copolímeros aleatorios 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 son diferentes, y en el que dicha olefina es etileno o propileno. El término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son apropiados para polimerización con monómeros de olefina, preferentemente monómeros de etileno o propileno. Los comonómeros pueden comprender, pero sin limitarse a, alfa-olefinas C_2 - C_{20} alifáticas. Los ejemplos de alfa olefinas C_2 - C_{20} alifáticas 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.

Tal como se usa en el presente documento, el término "co-polímero" se refiere a un polímero, que se prepara por medio de unión de dos tipos diferentes de monómeros en la misma cadena polimérica. Tal como se usa en el presente documento, el término "homopolímero" se refiere a un polímero que se prepara por medio de unión de monómeros de olefina (preferentemente etileno), en ausencia de comonómeros. La cantidad de comonómero puede ser de un 0 a un 12 % en peso, basado en el peso de la poliolefina, más preferentemente puede ser de un 0 a un 9 % en peso y más preferentemente puede ser de un 0 a un 7 % en peso. Un copolímero puede ser un copolímero aleatorio o en forma de bloques (heterofásico). Preferentemente, el copolímero es un copolímero aleatorio. Dicho homopolímero de olefina y copolímeros de una olefina y uno o más comonómeros son polímeros no polares. Las poliolefinas preferidas para su uso en la presente invención son polímeros de propileno y etileno. Preferentemente, la poliolefina está seleccionada entre copolímeros y homo-polímeros de polietileno y polipropileno. Preferentemente, la poliolefina es un polietileno o polipropileno, o uno de sus copolímeros. Preferentemente, la poliolefina es polietileno.

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

La composición de poliolefina puede ser viscosa o fluida a una temperatura de 190 °C. La viscosidad η de la composición de poliolefina se puede medir por medio de Análisis Dinámico Reológico a una frecuencia de 1 rad/s y una temperatura de 190 °C. Se puede medir de acuerdo con ASTM D4440 mediante el uso de un analizador dinámico reológico (RDA) 700 de Rheometrics, un diámetro de placa de 25 mm y una separación entre las placas de 2 mm +/-0. 2 mm. Las mediciones reológicas se llevaron a cabo a 190 °C bajo nitrógeno y a un 10 % de tensión. Preferentemente, la viscosidad es de al menos 10 000 Pa.s, preferentemente al menos 20 000 Pa.s, preferentemente al menos 40 000 Pa.s.

En una realización preferida, el Índice de Fluidez con Carga Elevada (HLCMI) de la poliolefina es como máximo de 25 g/10 min, por ejemplo como máximo de 20 g/10 min, por ejemplo como máximo de 15g/10 min, preferentemente como máximo 10 g/10 min, preferentemente como máximo 8g/10 min, midiéndose el Índice de Fluidez con Carga Elevada (HLCMI) mediante el procedimiento de ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

En una realización preferida, el Índice de Fluidez con Carga Elevada (HLCMI) de polietileno es como máximo de 25 g/10 min, por ejemplo como máximo de 20 g/10 min, por ejemplo como máximo de 15g/10 min, preferentemente como máximo 10 g/10 min, preferentemente como máximo 8g/10 min, midiéndose el Índice de Fluidez con Carga Elevada (HLCMI) mediante el procedimiento de ISO 1133 condición G usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

ES 2 644 133 T3

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.

5 En una realización preferente de la invención, la poliolefina tiene un peso molecular medio expresado 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 se pueden determinar por medio de Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) como se describe en el presente documento a continuación en los procedimientos de ensayo.

En una realización preferente de la invención, la poliolefina tiene un índice de polidispersidad de al menos 8, preferentemente al menos 10, preferentemente al menos 15.

10 El índice de polidispersidad se define mediante la relación de M_w/M_n del peso molecular medio expresado en peso M_w con respecto al peso molecular medio expresado en número M_n , como se determina mediante Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) como se describe en el presente documento a continuación en los procedimientos de ensayo.

15 En una realización preferente de la invención, la poliolefina tiene un índice de ramificación de cadena larga g_{rheo} que es al menos 0,65, preferentemente al menos 0,80, preferentemente al menos 0,90. Tal y como se usa en el presente documento, el índice de ramificación de cadena larga (LCB) g_{rheo} se puede obtener por medio de reología de acuerdo con la fórmula

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

en la que M_w es el peso molecular medio expresado en peso de la poliolefina expresado en kDa y ρ es la densidad de la poliolefina expresada en g/cm³.

20 La composición de poliolefina de acuerdo con la invención tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal.

25 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "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 curva de distribución unimodal. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "poliolefinas con distribución de peso molecular bimodal" o "poliolefinas bimodales" significa poliolefinas que tienen una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de peso molecular unimodales. Por la expresión "poliolefinas con una distribución de peso molecular multimodal" o "poliolefinas multimodales" significa poliolefinas con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos curvas de distribución unimodales.

30 En una realización, la distribución de peso bimodal comprende una fracción de masa baja de un 10 a un 90 % en peso y una fracción de masa elevada que está comprendida de tal forma que la suma es un 100 % en peso, con el % en peso relativo al peso total de la poliolefina; preferentemente una fracción de masa baja de un 20 a un 80 % en peso, incluso más preferentemente de un 30 a un 70 % en peso, más preferentemente de un 40 a un 60 % en peso, y una fracción de masa elevada que está comprendida de tal modo que la suma sea un 100 % en peso, con el % en peso relativo al peso total de la poliolefina. En una realización, la distribución bimodal tiene una distribución de peso molecular unimodal que tiene un peso molecular medio expresado en peso de como máximo 50 kDa a como máximo 25 kDa, y tiene una segunda distribución de peso molecular unimodal que tiene un peso molecular medio expresado en peso de al menos 50 kDa, preferentemente al menos 100 kDa. En una realización, la poliolefina comprende una fracción de masa baja que tiene un peso molecular medio expresado en peso de como máximo 50 kDa, preferentemente como máximo 25 kDa, de un 10 a un 90 % en peso y una fracción de masa elevada que tiene un peso molecular medio expresado en peso de al menos 50 kDa, preferentemente al menos 100 kDa, que está comprendida de tal forma que la suma sea un 100 % en peso, con el % en peso relativo al peso total de la poliolefina. En una realización, la poliolefina comprende de un 20 a un 80 % en peso, incluso más preferentemente de un 30 a un 70 % en peso, más preferentemente de un 40 a un 60 % en peso de una fracción de masa baja que tiene un peso molecular medio expresado en peso de como máximo 50 kDa, preferentemente como máximo 25 kDa, y una fracción de masa elevada que tiene un peso molecular medio expresado en peso de como máximo 50 kDa, preferentemente al menos 100 kDa, que está comprendida de tal forma que la suma sea un 100 % en peso, con el % en peso relativo al peso total de la poliolefina.

50 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.

55 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.

La poliolefina, tal como polietileno, se puede preparar en presencia de cualquier catalizador conocidos en la técnica. Tal como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de la reacción de polimerización sin que tenga el consumo de sí mismo en la reacción. En la presente invención, es especialmente aplicable a catalizadores apropiados para la polimerización de etileno hasta polietileno. Estos catalizadores se denominan como catalizadores de polimerización de etileno o catalizadores de polimerización. En una realización preferente de la invención, la composición de poliolefina comprende una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado entre un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno, o ambos; preferentemente preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" o "catalizador ZN" se refiere a catalizadores que tienen la fórmula general M^1X_v , en la que M^1 es un compuesto de metal de transición seleccionado entre el 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 más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y más preferentemente, cloro. Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, pero sin limitarse a, $TiCl_3$ y $TiCl_4$. Los catalizadores ZN apropiados 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 pequeñas partículas de catalizador Ziegler-Natta. La poliolefina se puede producir en presencia de un catalizador Ziegler-Natta con un tamaño medio de partícula (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 cual el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño menor que el D50. El D50 se puede medir por medio de análisis de difracción láser en un analizador de tipo Malvern tras haber puesto el catalizador en la suspensión en ciclohexano. Los sistemas de Malvern apropiados incluyen las series Malvern 2000, Malvern 2600 y Malvern 3600. El Malvern MasterSizer también puede resultar útil ya que puede medir de forma precisa el D50 frente al extremo inferior del intervalo, por ejemplo, para tamaños medios de partícula menores de 8 μm , mediante la aplicación de la teoría de Mie, usando un medio óptico apropiado. 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.

La expresión "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos metálicos ligados a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de los metales de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos formados por uno o dos grupos de ciclo-pentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de polietileno tiene varias ventajas. La clave para los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y la geometría del metaloceno se puede variar para adaptarlo a la necesidad específica del producto, dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio de metal único, que permite más control de ramificación y una distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena de polímero en desarrollo.

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



o



en la que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos que no tienen puente y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con puente;

en el que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar ligados a M que pueden ser iguales o diferentes uno de otro;

en la que Ar es un anillo aromático, grupo o resto y en el que cada Ar está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en halógenos, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3 en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en el que dicho hidrocarbilo opcionalmente contiene uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; en el que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

en el que cada Q está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en halógenos; y hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en el que dicho hidrocarbilo opcionalmente contiene uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

en el que R¹ es un grupo divalente o resto que une los dos grupos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en un alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquil fosfina y una amina, y en el que dicho R¹ está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno escogido de forma independiente entre el grupo que consiste en halógenos, un hidrosililo, un grupo SiR³₃ en el que R³ es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, en el que dicho hidrocarbilo opcionalmente contiene uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

Se pretende que la expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono", tal y como se usa en el presente documento, haga referencia a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; cicloalquilo C₃-C₂₀; arilo C₆-C₂₀; alquilarilo C₇-C₂₀ y arilaquilo C₇-C₂₀ o cualquiera de sus combinaciones. Los grupos hidrocarbilo a modo de ejemplo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Los átomos de halógeno a modo de ejemplo incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno, se prefiere flúor y cloro.

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

Tal 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 de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 3 átomos de carbono. Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Por ende, por ejemplo, alquilo C₁₋₁₂ significa un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Los 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.

Tal 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. Los ejemplos de cicloalquilo C₃₋₂₀ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

Tal 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 anillo individual (es decir, fenilo) o anillos aromáticos múltiples condensados juntos (por ejemplo, naftaleno) o unidos de forma covalente, que normalmente contiene de 6 a 20 átomos de carbono; en el que al menos un anillo es aromático. Los 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 se sustituyen por un arilo como se define en el presente documento. Los ejemplos de radicales alquilarilo incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

Tal 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 por un alquilo como se define en el presente documento.

Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metaloceno comprenden, pero sin limitarse 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-butil-ciclopentadienil) circonio, dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-indenil-1-il) circonio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) circonio y dicloruro de dimetilmetilen [1-(4-tert-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) circonio.

Los catalizadores de metaloceno se pueden proporcionar sobre un soporte sólido. El soporte puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que es químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metaloceno convencional. Los materiales de soporte apropiados para el catalizador sobre soporte de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como también óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesio y sílice-alúmina. Se prefieren sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 o 13 como materiales de soporte. Los ejemplos preferidos de dichos óxidos mixtos son sílice-

alúminas. La más preferida es sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena 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 la preparación de la poliolefina es un catalizador de metaloceno-alumoxano sobre soporte que comprende un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice porosa.

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.

El nanocomposite de acuerdo con la invención comprende al menos un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite. Por ejemplo, el nanocomposite de la presente invención puede comprender al menos un 0,005 % en peso, más preferentemente al menos un 0,01 % en peso y más preferentemente al menos un 0,05 % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite, de nanopartículas. En algunas realizaciones, el nanocomposite de la presente invención puede comprender al menos un 0,005 % en peso de nanopartículas, más preferentemente al menos un 0,01 % en peso y más preferentemente al menos un 0,05 % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio, o nanopartículas de SiC, preferentemente nanopartículas de carbono.

En algunas realizaciones de la invención, el nanocomposite comprende de un 0,001 % a un 25 % en peso de nanopartículas, preferentemente de un 0,002 % a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,005% a un 10% en peso, preferentemente de un 0,01% a un 5% en peso, con respecto al peso total del nanocomposite. En algunas realizaciones, el nanocomposite comprende de un 0,001 % a un 25 % en peso de nanopartículas seleccionadas entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio, o nanopartículas de SiC, preferentemente de un 0,002 % a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,005% a un 10% en peso, preferentemente de un 0,01% a un 5% en peso, con respecto al peso total del nanocomposite. En algunas realizaciones de la invención, el nanocomposite comprende de un 0,001 % a un 25 % en peso de nanopartículas de carbono, preferentemente de un 0,002 % a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,005% a un 10% en peso, preferentemente de un 0,01 % a un 5% en peso, con respecto al peso total del nanocomposite.

Preferentemente, el nanocomposite de la presente invención comprende como máximo un 20 % en peso, más preferentemente como máximo un 15 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 10 % en peso, y más preferentemente como máximo un 5 % en peso, con respecto al peso total del nanocomposite, de nanopartículas. En algunas realizaciones, el nanocomposite comprende como máximo un 20 % en peso, más preferentemente como máximo un 15 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 10 % en peso, y como máximo preferentemente como máximo un 5 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio, o nanopartículas de SiC. En algunas realizaciones, el nanocomposite comprende como máximo un 20 % en peso, más preferentemente como máximo un 15 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 10 % en peso, y más preferentemente como máximo un 5% en peso de nanopartículas de carbono con respecto al peso total del nanocomposite.

Las nanopartículas usadas en la presente invención se pueden caracterizar de forma general por tener un tamaño de 1 nm a 500 nm. En el caso de, por ejemplo, nanotubos, esta definición de tamaño puede limitarse a dos dimensiones únicamente, es decir, la tercera dimensión puede estar fuera de estos límites. Preferentemente, las nanopartículas están seleccionadas entre el grupo que comprende: nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio y nanopartículas de SiC. En una realización, las nanopartículas están seleccionadas entre el grupo que comprende nanotubos, nanofibras, negro de carbono, nanografeno, nanografito y sus mezclas. En una realización, las nanopartículas están seleccionadas entre el grupo que comprende nanotubos de carbono, silicio o SiC, nanofibras, nanografeno, nanografito, negro de carbono y sus mezclas. Preferentemente, las nanopartículas están seleccionadas entre el grupo que comprende nanotubos, nanofibras, negro de carbono y mezclas de estos. Se prefieren más los nanotubos, nanofibras y mezclas de estos. Los más preferidos son nanotubos.

Los nanotubos apropiados a usar en la invención pueden ser de forma cilíndrica y estructuralmente relacionados con fullerenos, un ejemplo de los cuales es fullereno de Buckminster (C_{60}). Los nanotubos apropiados pueden ser abiertos o con protección terminal en sus extremos. La protección terminal, por ejemplo, puede ser una semiesfera de fullereno de tipo Buckminster. Los nanotubos preparados en la presente invención puede estar formados por elementos del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, tales como carbono (nanotubos de carbono o CNTs) o silicio (nanotubos de silicio) o sus mezclas, tales como nanotubos de SiC, o a partir de una combinación de elementos de los grupos 13 y 15 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. Los nanotubos apropiados también pueden estar formados por carbono y una combinación de elementos de los grupos 13, 14 o 15 de la tabla periódica de los elementos. Los nanotubos apropiados también pueden estar formados por silicio y una combinación de elementos de los grupos 13, 14 o 15 de la tabla periódica de los elementos. Como alternativa, los nanotubos apropiados también pueden estar seleccionados entre el 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 sus mezclas. En una realización preferida, las nanopartículas están seleccionadas entre nanotubos de carbono, nanotubos de silicio o nanotubos de SiC.

5 Preferentemente, los nanotubos usados en la presente invención están formados por carbono, es decir, comprenden más de un 90 %, más preferentemente más de un 95 %, incluso más preferentemente más de un 99 % y más preferentemente más de un 99,9 % de su peso total en carbono; dicho nanotubos generalmente se denominan "nanotubos de carbono" (CNT). De acuerdo con una realización preferida de la invención, las nanopartículas son nanotubos de carbono. Sin embargo, también pueden estar presentes cantidades menores de otros átomos.

10 Los nanotubos apropiados de carbono a usar en la presente invención se pueden preparar por medio de cualquier procedimiento conocido en la técnica. Se pueden preparar por medio de descomposición de hidrocarburos con catalizador, una técnica que se denomina Deposición de Vapor de Carbono Catalítico (CCVD). Otros procedimientos para la preparación de nanotubos incluyen el procedimiento de descarga con arco, la descomposición de plasma de hidrocarburos o la pirolisis de la poliolefina seleccionada en condiciones oxidativas seleccionadas. Los hidrocarburos de partida pueden ser acetileno, etileno, butano, propano, etano, metano o cualquier otro compuesto que contiene carbono volátil o gaseoso. El catalizador, si está presente, se usa en forma pura o sobre soporte. La presente de un soporte mejora en gran medida la selectividad de los catalizadores, pero contamina los nanotubos de carbono con partículas de soporte, además del hollín y el carbono amorfo preparado durante la pirolisis. La purificación puede retirar estos sub-productos e impurezas. Esto se puede llevar a cabo de acuerdo con las siguientes dos etapas:

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

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

25 Los nanotubos pueden existir en forma de nanotubos de pared individual (SWNT) y nanotubos de pared múltiple (MWNT), es decir, nanotubos que tienen una pared individual y nanotubos que tienen más de una pared, respectivamente. En los nanotubos de pared individual, se enrolla, sin que haya juntas, una lámina gruesa atómica de átomos, por ejemplo una lámina gruesa atómica de grafito (también denominada grafeno), para formar un cilindro. Los nanotubos de pared múltiple consisten en un número de dichos cilindros dispuestos de forma concéntrica. La disposición en un nanotubo de pared múltiple puede describirse por el denominado modelo de la muñeca Rusa, en el que la muñeca más grande se abre para descubrir una muñeca más pequeña.

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

Los nanotubos, independientemente de si son de pared individual o de pared múltiple, se pueden caracterizar por su diámetro externo o por su longitud o por ambos.

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

40 Los nanotubos de pared múltiple se caracterizan preferentemente por un diámetro externo de al menos 1,0 nm, más preferentemente al menos 2,0 nm, 4,0 nm, 6,0 nm o 8,0 nm, y más preferentemente al menos 10,0 nm. El diámetro externo preferido es como máximo 100 nm, más preferentemente como máximo 80 nm, 60 nm o 40 nm, y más preferentemente como máximo 20 nm. Más preferentemente, el diámetro externo está dentro del intervalo de 10,0 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 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 más preferentemente como máximo 10 μm . La longitud más preferida está dentro del intervalo de 100 nm a 10 μm . En una realización, los nanotubos de carbono de pared múltiple tienen un diámetro externo medio dentro del intervalo de 10 nm a 20 nm o una longitud media dentro del intervalo de 100 nm a 10 μm o ambos.

50 Los ejemplos no limitantes de los nanotubos de carbono de pared múltiple comercialmente disponibles son Graphistrength™ 100, disponible en Arkema, y Nanocyl™ NC 7000, disponible en Nanocyl.

55 En una realización, las nanopartículas son nanofibras. Las nanofibras apropiadas para su uso en la presente invención preferentemente tienen un diámetro de al menos 1 nm, más preferentemente de al menos 2 nm y más preferentemente de al menos 5 nm. Preferentemente, su diámetro es como máximo 500 nm, más preferentemente como máximo 300 nm, y 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 un 50 % en peso de carbono, con respecto al peso total de la nanofibra. Preferentemente, las nanofibras apropiadas usadas en la presente invención comprenden poliolefinas, poliamidas, poliestirenos, o poliésteres así como también poliuretanos, policarbonatos, poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), polimetacrilato, poli(óxido de etileno), polivinilcloruro o cualquiera de sus mezclas.

Las nanofibras apropiadas para la presente invención se pueden preparar por medio de cualquier procedimiento apropiado, tal como por ejemplo mediante extracción de una fibra hilada en solución o hilada en masa fundida, por medio de síntesis de matriz, separación de fases, auto-ensamblaje, electro-hilado de una solución de poliolefina o electro-hilado de una masa fundida de poliolefina.

En una realización, las nanopartículas son partículas de negro de carbono. El negro de carbono está formado por partículas de carbono, finamente dispersadas y microcristalinas, que se obtienen a través de la combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos líquidos o gaseosos. Las partículas de negro de carbono se caracterizan por un diámetro dentro del intervalo de 5 nm a 500 nm, aunque tienen una gran tendencia a formar aglomerados. El negro de carbono comprende de un 96 % a un 99 % en peso de carbono, con respecto al peso total, siendo el resto hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre o cualquier combinación de éstos. Las propiedades superficiales de negro de carbono pueden estar controladas por los grupos funcionales que comprenden oxígeno, tales como hidroxilo, carboxilo o grupos carbonilo, ubicados sobre su superficie.

En una realización, las nanopartículas son nanografeno. El grafeno en general, e incluyendo el nanografeno, puede ser una lámina individual o una pila de diversas láminas que tienen dimensiones tanto micro-escalares como nano-escalares, tal como en algunas realizaciones un diámetro medio de partícula de 1 a 20 μm , específicamente de 1 a 15 μm , y una dimensión de espesor medio (más pequeño) de tipo nano-escalar menor o igual que 50 nm, específicamente menor o igual que 25 nm y más específicamente menor o igual que 10 nm. Un nanografeno a modo de ejemplo puede tener un tamaño medio de partícula de 1 a 5 μm , y específicamente de 2 a 4 μm . El grafeno, incluyendo el nanografeno, se puede preparar por medio de exfoliación del nanografito o mediante un procedimiento sintético mediante "descompresión" de un nanotubo para formar una tira de nanografeno. La exfoliación para formar grafeno o nanografeno se puede llevar a cabo mediante exfoliación de una fuente de grafito tal como grafito, grafito intercalado, y nanografito. Los procedimientos de exfoliación a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, los practicados en la técnica tal como fluoración, intercalación de ácido, intercalación de ácido seguida de tratamiento por 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 del nanografito puede proporcionar el nanografeno como una lámina individual únicamente de espesor de una molécula, o en forma de pila de capas de relativamente pocas láminas. En una realización, el nanografeno exfoliado tiene menos de 50 capas de lámina individuales, específicamente menos de 20 capas de lámina individuales, específicamente menos de 10 capas de lámina individuales, y más específicamente menos de 5 capas de lámina individuales. En una realización, el nanografeno tiene una relación de aspecto mayor o igual que aproximadamente 100:1, por ejemplo, mayor o igual que aproximadamente 1000:1. En una realización, el nanografeno tiene un área superficial mayor o igual que aproximadamente 40 m^2/gramo de área de adsorción superficial de nitrógeno. Por ejemplo, el área superficial es mayor o igual que aproximadamente 100 m^2/g de área de adsorción superficial de nitrógeno. En una realización, el nanografeno se expande.

En una realización, las nanopartículas son nanografito. El nanografito puede ser de multi-capa por medio de expansión a alta temperatura en el horno a partir de un grafito natural tratado con ácido o expansión por calentamiento en microondas a partir de grafito natural saturado en humedad. En una realización, el nanografito es un nanografito de multi-capa que tiene al menos una dimensión con un espesor menor de 100 nm. En algunas realizaciones ejemplares, el grafito puede tratarse mecánicamente tal como molienda por chorro de aire para pulverizar las partículas de nanografito. La pulverización de las partículas garantiza que la escama de nanografito y otras dimensiones de las partículas sean menores de 20 micras, de la manera más probable menores de 5 micras.

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

El tamaño de los agregados de nanopartículas se puede medir por medio de microscopía de electrónica de transmisión (TEM) o mediante microscopía óptica, lo que permite la visualización de las nanopartículas aisladas. Preferentemente, el material compuesto se corta en secciones de microtomo, típicamente 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 la evaluación de agregados más grandes de CNT y proporciona una indicación de su tamaño.

En una realización preferida, el grado de dispersión de las nanopartículas en la composición de poliolefina se puede evaluar por medio de un procedimiento basado en ISO 18553:2002. Como parte de dicho procedimiento basado en ISO 18553:2002, se puede determinar el tamaño de los agregados de nanopartículas dispersadas en la composición de poliolefina.

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

5 Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "coeficiente de absorción molar", "coeficiente de extinción molar", "absortividad molar" y el término "absortividad" se usan de forma intercambiable y hacen referencia a la medición de la fuerza con que las especies químicas absorben luz a una longitud de onda concreta. Las diferentes disciplinas tienen diferentes convenciones sobre como la absorbancia es Napieriana o decádica, es decir, se define con respecto a la transmisión por medio de un logaritmo natural o común. Tal como se usa en el presente documento, la absorptividad molar es decádica.

10 La identificación cualitativa de un nanocomposite se puede lograr mediante comparación del espectro de absorción del nanocomposite con los espectros de sustancias conocidas. Una sustancia conocida se puede determinar mediante medición de la absorbancia a una o más longitudes de onda y usando la ley de Beer-Lambert y una absorptividad molar para calcular su concentración en cantidad. Las concentraciones también se pueden determinar a partir de la función analítica o una curva de calibración analítica.

15 De acuerdo con 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 las nanopartículas, en la que el % en peso se calcula con respecto al peso total del nanocomposite, en la 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. De acuerdo con 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 de al menos 75 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de nanopartículas, en la que el % en peso se calcula con respecto al peso total del nanocomposite, en la 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.

25 El procedimiento para medir la absorptividad de un nanocomposite se puede llevar a cabo como se describe a continuación en el presente documento. Se corta una lámina de nanocomposite de sección fina, preferentemente con un espesor de 40 μm a 100 μm . Se funde la sección fina entre dos láminas microscópicas y posteriormente se prensa bajo compresión. La temperatura está por encima del punto de fusión del nanocomposite, preferentemente entre 200 y 250 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente 220 $^{\circ}\text{C}$. La muestra se puede comprimir de forma manual. Se mide el espesor de la muestra. Posteriormente, se coloca la lámina dentro de un espectrofotómetro y se envía un haz de luz de 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.

30 En una realización de la invención, el nanocomposite comprende uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que comprende un antioxidante, un antiácido, un absorbedor UV, un agente antiestático, un agente estabilizador de luz, un agente de neutralización de ácido, un lubricante, un agente de clarificación/nucleación, un colorante o un peróxido. Se puede encontrar una revisión de los aditivos apropiados en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5^a edición, 2001, Hanser Publishers, que se incorpora por referencia en su totalidad.

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

40 En una realización preferida, el nanocomposite comprende un antioxidante. Los antioxidantes apropiados 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), tris(2,4-diterc-butilfenil) fosfito (denominado en el presente documento Irgafos 168), 3DL-alfa-toco-ferol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, éster estearílico de ácido dibutilhidroxifenilpropionico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil, 2,2'-metileno-bis(6-terc-butil-4-metil-fenol), bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] de hexametileno, bencenopropanamida, N,N'-1,6-hexanedil bis[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi] (Antioxidante 1098), 3,5-Di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil fosfonato de dietilo, bis[monoetil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)fosfonato] de calcio, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de etilen glicol (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-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano, tris[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] de(2,4,6-trioxo-1,3,5-triazin-1,3,5(2H,4H,6H)-tril)trietileno, isocianurato de tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)butirato] de etileno y 2,6-bis[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil] octahidro-4,7-metano-1H-indenil]-4-metil-fenol. Los antioxidantes apropiados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes fenólicos con funcionalidad dual tales como 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-metil fenol) (Antioxidante 300), 2,2'-sulfanodilbis(6-terc-butil-4-metilfenol) (Antioxidante 2246-S), 2-metil-4,6-bis(octilsulfanil-metil)fenol, bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] de 40 tiodietileno, 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol, N-(4-hidroxi-5-metilfenil)estearamida, [[3,5-

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-hidroxibenzoato de hexadecilo, acrilato de 2-(1,1-dimetiletil)-6-[[3-(1,1-dimetiletil)-2-hidroxi-5-metilfenil] metil]-4-metilfenilo y N.^o CAS. 128961-68-2 (Sumilizer GS). Los antioxidantes apropiados también incluyen, por ejemplo, antioxidantes amínicos tales como N-fenil-2-naftilamina, poli(1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-quinolina), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenediamina, N-fenil-1-naftilamina, N.^o CAS. 68411-46-1 (Antioxidante 5057) y 4,4-bis(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina (Antioxidante KY 405). En una realización preferida, el antioxidante está seleccionado entre 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-butilfenil) (denominado en el presente documento Irgafos 168) o una de sus mezclas.

10 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención engloba artículos conformados que comprenden el nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención. Debido a las propiedades mecánicas mejoradas de la poliolefina del nanocomposite, resulta apropiada para una amplia diversidad de aplicaciones. Los artículos preferidos son fibras, películas, láminas, recipientes, tuberías, espumas, artículos rotomoldeados y artículos moldeados por inyección. Los artículos más preferidos son fibras.

15 Las propiedades mecánicas mejoradas hacen que el nanocomposite sea apropiado para aplicaciones de fibras. El nanocomposite también se puede transformar en una película con aptitud de impresión mejorada, mejor tensión superficial, mayor aptitud de termosellado y aptitud de sellado a alta frecuencia, mejor tenacidad y mejor aptitud de transpiración. La película también tiene buenas propiedades de barrera frente a los gases atmosféricos, en particular oxígeno y nitrógeno. El nanocomposite también se puede usar para fabricar bolsas, por ejemplo, para aplicaciones
20 médicas. El nanocomposite también resulta apropiado para inyección típica, extrusión y aplicaciones de moldeo por soplado y estirado, pero también termoconformación, formación de espuma y rotomoldeo. Los artículos formados de acuerdo con estos procedimientos pueden ser mono- o multicapa, comprendiendo al menos una de las capas el nanocomposite de la invención.

25 De acuerdo con un tercer aspecto, la invención engloba un procedimiento de preparación del nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención, que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una composición de poliolefina, en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal;
- (b) proporcionar al menos un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite;
y
- 30 (c) mezclar las nanopartículas con la composición de poliolefina para obtener el nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Las nanopartículas y la composición de poliolefina pueden ser como se ha definido con anterioridad. En una realización preferida, las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, las nanopartículas de silicio, o las nanopartículas de SiC

35 En una realización preferida, el procedimiento comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una composición de poliolefina, en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal;
- (b) proporcionar al menos un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite,
40 en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio o nanopartículas de SiC; y
- (c) mezclar las nanopartículas proporcionadas con la composición de poliolefina proporcionada para obtener el nanocomposite de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

En una realización, la etapa (c) se lleva a cabo en ausencia de disolvente.

45 De acuerdo con una realización, la invención proporciona un procedimiento de preparación de un nanocomposite que comprende una composición de poliolefina, en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal, y al menos un 0,001 % en peso de las nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, comprendiendo la etapa de mezcla las nanopartículas con la composición de poliolefina. En una realización preferida, las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio, o nanopartículas de SiC. En una realización, la mezcla se
50 lleva a cabo en ausencia de disolvente.

El procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso ya que es simple y no requiere compuestos adicionales, tales como por ejemplo agentes de compatibilidad. De este modo, el procedimiento de preparación del nanocomposite de la presente invención se caracteriza preferentemente por la ausencia de un agente de compatibilidad. En otras palabras, el procedimiento preferido de preparación del nanocomposite de la presente

invención se caracteriza por no hacer uso de agentes de compatibilidad para distribuir homogéneamente las nanopartículas en la composición de poliolefina.

5 En contra de las expectativas, se ha descubierto que el uso de agentes de compatibilidad no resulta necesario para lograr la dispersión homogénea de las nanopartículas en una composición de poliolefina como se describe con anterioridad. Sorprendentemente, el presente procedimiento de preparación de un nanocomposite de la presente invención ha aportado muy buenos resultados para los polímeros no polares tales como poliolefinas.

En una realización preferente de la invención, la composición de poliolefina está en forma de pelusa, polvo, o microgránulo, preferentemente en forma de pelusa.

10 Tal como se usa en el presente documento, el término "pelusa" se refiere a un material de poliolefina que se prepara en un reactor de bucle con la partícula de catalizador dura en el núcleo de cada grano del polvo. Tal y como se usa en el presente documento, el término "resina" engloba tanto la pelusa preparada en el reactor de bucle así como también la poliolefina sometida a formación de microgránulos y/o fundida con posterioridad.

15 Tal como se usa en el presente documento, las expresiones "producto de poliolefina" o "microgránulo de poliolefina" se definen como material de poliolefina que se prepara a través de formación de compuestos y homogeneización de la resina, por ejemplo con equipamiento de dispositivo de extrusor y/o mezcla. Preferentemente, las partículas de poliolefina tienen un diámetro medio (D50) de como máximo 2 mm, más preferentemente como máximo 1mm, más preferentemente como máximo 100 μm . El D50 se define como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño menor que el D50. El tamaño medio de las partículas se evalúa preferentemente por medio de tamizado de partículas. Como alternativa, el tamaño de puede medir mediante el uso de mediciones ópticas, preferentemente con un Camsizer.

20 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "polvo de poliolefina" se refiere a una pelusa de poliolefina molida o microgránulos de poliolefina molidos.

25 Preferentemente, los nanocomposites se procesan a una temperatura por encima de la temperatura de fusión, es decir, se procesan en masa fundida. En una realización preferente de la invención, el procedimiento de la presente invención comprende además la etapa de:

(d) procesar el nanocomposite obtenido en la etapa (c) a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de dicho nanocomposite;

en el que la etapa (d) preferentemente comprende someter a extrusión una mezcla de la composición de poliolefina y las nanopartículas en un dispositivo de extrusión.

30 La temperatura de fusión del nanocomposite puede por ejemplo determinarse por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). La DSC se puede llevar a cabo en un equipo Perkin-Elmer Pyris 1. En un experimento de DSC típico, en primer lugar se calienta la muestra hasta 200 °C a una tasa de 20 °C/minuto con el fin de fundir por completo el nanocomposite y retirar su historia termomecánica. La muestra se mantiene a 200 °C durante 3 minutos. Posteriormente, la muestra se enfría hasta -40 °C a una tasa de 20 °C/minuto y se calienta de nuevo hasta 200 °C a 35 20 °C/minuto. Se mide la temperatura de fusión durante la segunda etapa de calentamiento y corresponde al máximo del pico de fusión. El patrón usado para calibrar la tasa de calentamiento y enfriamiento es indio. Se aprecia que generalmente la temperatura de fusión del nanocomposite es sustancialmente la misma que la de la composición de poliolefina.

40 Dicha etapa (d) de procesado en masa fundida puede, por ejemplo, ser una formación de microgránulos, es decir, la producción de microgránulos por medio de extrusión en masa fundida del nanocomposite, o la etapa (d) puede ser un procedimiento seleccionado entre el grupo que comprende extrusión de fibras, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de tuberías, moldeo por soplado, rotomoldeo, moldeo de pasta, moldeo por inyección, moldeo por soplado y estirado-inyección y termoconformación-extrusión. Más preferentemente, la etapa (d) es un procedimiento seleccionado entre el grupo que comprende formación de microgránulos, extrusión de fibras, extrusión de película, 45 extrusión de lámina y rotomoldeo.

La presente invención preferentemente se refiere a extrusión. Tal como se usa en el presente documento, el término "extrusión" o la expresión "procedimiento de extrusión", "formación de microgránulos" y "formar microgránulos" se usan en el presente documento como sinónimos y hacen referencia al procedimiento de transformación de la poli(resina de olefina) en un "producto de poliolefina" o en "microgránulos" tras la formación de microgránulos. El procedimiento preferentemente comprende diversos equipos conectados en serie, incluyendo uno o más husillo 50 rotatorios en un dispositivo de extrusión, una boquilla y un medio para cortar los filamentos sometidos a extrusión para dar lugar a microgránulos.

Preferentemente, la poli(resina de olefina) se alimenta en un aparato de extrusión a través de una válvula, preferentemente un husillo de alimentación o una válvula rotatoria, y se transportan al tiempo que se hace pasar un 55 medidor de flujo - hasta al menos una zona de alimentación del aparato de extrusión. Preferentemente, se proporciona nitrógeno en la zona de alimentación para evitar que al aire penetre en el aparato de extrusión, para

limitar de este modo la degradación de la poliolefina.

Tras la alimentación en el dispositivo de extrusión, la poli(resina de olefina) se transporta preferentemente junto con el husillo rotatorio del dispositivo de extrusión. Están presentes fuerzas de alta cizalladura en el dispositivo de extrusión y la temperatura del producto aumenta. El producto de poliolefina, opcionalmente en presencia de aditivos, se funde y se homogeneiza y se mezcla.

El dispositivo de extrusión puede tener uno o más medios de calentamiento, por ejemplo, una camisa para calentar los barriles del dispositivo de extrusión o una unidad de aceite caliente. El husillo del dispositivo de extrusión puede ser un vehículo sobre el cual viaja la poliolefina. La forma del husillo puede determinarse, junto con la velocidad a la cual gira el husillo, expresada en rpm, la velocidad a la cual el producto se mueve y la presión se retiene en el dispositivo de extrusión. El husillo del mezclador de husillo puede estar alimentado por un motor, preferentemente un motor eléctrico.

En una realización preferente de la invención, el dispositivo de extrusión tiene una velocidad de husillo de 10 a 2000 rpm, por ejemplo de 100 a 1000 rpm, por ejemplo de 150 a 300 rpm.

El producto de poliolefina fundida y homogeneizada puede además bombearse y presurizarse por medio de una bomba al final del extrusor, preferentemente alimentada por un motor eléctrico. Preferentemente, el producto de poliolefina fundida se filtra de forma adicional por medio de un filtro para retirar las impurezas y reducir la cantidad de geles. Preferentemente, el producto posteriormente es forzado a pasar a través de una boquilla, preferentemente una placa de boquilla, provista en un dispositivo de formación de microgránulos. En una realización, la poliolefina abandona la placa de boquilla en forma de un gran número de cordón que posteriormente se introduce en el agua de enfriamiento de microgránulos y se corta bajo el agua en el dispositivo de formación de microgránulos por medio de cuchillas rotatorias. Las partículas se pueden enfriar con el agua y pueden formar los microgránulos que se transportan hasta secciones de procesamiento adicionales, por ejemplo, hasta la sección de envasado.

Preferentemente, los nanocomposites se procesan a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del nanocomposite. Tal como se usa en el presente documento, la temperatura de descomposición del nanocomposite es igual a la temperatura de descomposición de la composición de poliolefina. En una realización preferente de la invención, la temperatura es de 150 °C a 300 °C, preferentemente de 200 °C a 250 °C.

Los nanocomposites de la invención se caracterizan por una excelente dispersión de las nanopartículas en los nanocomposites. Los presentes inventores han observado que los presentes nanocomposites no comprendían agregados de nanopartículas por encima de 100 µm. Los nanocomposites de la invención se pueden producir de forma sencilla bajo condiciones de procesamiento flexibles, al tiempo que conducen a la dispersión homogénea de las nanopartículas. El procedimiento proporciona ventajas tales como la mezcla sencilla y facilidad de procesamiento.

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

Ejemplos

Procedimientos de ensayo

La determinación de la distribución de nanopartículas se puede llevar a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido (TEM): Se prepararon los nanocomposites en condiciones convencionales. A partir de estas muestras de nanocomposite, se cortaron láminas de microtomo que tenían un espesor medio de 130 nm en condiciones criogénicas. Se comprobó ópticamente la presencia de cualquier nanopartícula aglomerada en un área de aproximadamente 1 mm por 1 mm.

Se determinó la distribución de nanopartículas en el nanocomposite a base a la norma ISO 18553:2002. Se cortó una lámina del nanocomposite tras extrusión usando una cuchilla de afeitarse. Se fundió la sección fina entre dos portas de microscopio y posteriormente se presionó bajo compresión. Se comprimió el espesor de la lámina entre 40 µm y 100 µm, preferentemente 60 µm. Se comprobó ópticamente la presencia de cualquier nanopartícula aglomerada en un área de 5 mm por 5 mm. El microscopio usó un Leica DMLP, con un objetivo Leica 5X y un cámara Leica DFC495.

Se midió la densidad de las composiciones de poliolefina por medio de equilibrio hidrostático, de acuerdo con 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.

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.

Se midió la viscosidad η de las composiciones de poliolefina por medio de Análisis Dinámica Reológico a una frecuencia de 1 rad/s y una temperatura de 190 °C, de acuerdo con ASTM D4440 mediante el uso de un analizador dinámico reológico (RDA) 700 de Rheometrics, un diámetro de placa de 25 mm y una separación entre las placas de 2 mm +/- 0.2 mm. Las mediciones reológicas se llevaron a cabo a 190 °C bajo nitrógeno y a un 10 % de tensión.

5 Se determinan los pesos moleculares (medio expresado en peso y medio expresado en número) por medio de Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) a temperatura elevada (145 °C). Se disuelven 10 mg de muestra de polipropileno o polietileno a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno (calidad técnica) durante 1 hora. Condiciones analíticas para el Alliance_GPCV 2000 de WATERS son:

- Volumen de inyección: +/- 400 μ l
- 10 - Preparación automática de muestra y temperatura del inyector: 160 °C
- Temperatura de columna: 145 °C
- Temperatura del detector: 160 °C
- Ajuste de columna: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E
- Caudal: 1 ml/min

- 15 - Detector: Detector de infra-rojos (2800-3000 cm^{-1})
- Calibración: Patrones estrechos de poliestireno (comercialmente disponibles)

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

- 20 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 $K_{PE}M(\alpha_{PE}^{+1}) = K_{PS}M(\alpha_{PS}^{+1})$), con $K_{PS} = 0,000167$, $K_{PE} = 0,000525$, $\alpha_{PS} = 0,7$ y $\alpha_{PE} = 0,76$); corte en el extremo de peso molecular bajo a $M_{PE} = 1000$.

Posteriormente se calcula la distribución de peso molecular (MWD) (polidispersidad) como M_w/M_n .

Preparación de muestra

- 25 Se llevaron a cabo todos los ejemplos con nanotubos de carbono de pared múltiple Nanocyl NC 7000, que tenían una densidad aparente de 50-150 kg/m^3 , un tamaño medio de aglomerado de 200-500 μm , un contenido de carbono de más de un 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 un 1 % en peso de nanotubos de carbono, con respecto al peso total del nanocomposite.

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

- 30 Todos los nanocomposites de los ejemplos se formaron con el siguiente procedimiento: se pesaron 10 g de polvo de nanotubos de carbono y se añadieron a 990 g de pelusa de poliolefina en una bolsa de plástico. Se mezclaron físicamente los nanotubos de carbono y la pelusa de poliolefina juntos en la bolsa de plástico y se añadieron 2500 ppm de mezcla de antioxidante a la mezcla. Posteriormente, se transfirió la mezcla al interior de una tolva y se sometió a extrusión en masa fundida usando un dispositivo de extrusión de husillo gemelar Leistritz ZSE 18HPE (temperatura = 220 C, velocidad de husillo = 200 rpm). A la salida del dispositivo de extrusión, se enfrió el nanocomposite hasta temperatura ambiente usando un baño de agua y finalmente se cortó en pellas usando un dispositivo de formación de microgránulos Pell-Tec.
- 35

Ejemplo comparativo 1

- 40 La composición de poliolefina 1 contiene una pelusa comercialmente disponible (de TOTAL PETROCHEMICALS) de homopolímeros de polietileno monomodal preparada en presencia de un catalizador de cromo que tiene un índice de fluidez bajo carga elevada de 2,1 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 1 tiene una densidad de 0,954 g/cm^3 , determinada de acuerdo con ISO 1183, una viscosidad η de 62900 Pa.s, un peso molecular medio expresado en peso M_w de 340 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 13.

- 45 La Figura 1 muestra una vista de microscopio óptico de un nanocomposite que comprende una composición de poliolefina 1 y un 1 % en peso de nanotubos de carbono como se ha descrito anteriormente, preparado usando el procedimiento que se ha descrito con anterioridad. Los agregados de nanocomposite más grandes tienen tamaños de 84 μm , 103 μm y 177 μm .

Ejemplo 2

La composición de poliolefina 2 contiene una pelusa comercialmente disponible (de TOTAL PETROCHEMICALS) de un homopolímero de polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador Ziegler-Natta que tiene un índice de fluidez bajo carga elevada de 6 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 2 tiene una densidad de 0,955 g/cm³, determinada de acuerdo con ISO 1183, una viscosidad η de 52500 Pa.s, un peso molecular medio expresado en peso Mw de 330 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 19.

La Figura 2 muestra una vista de microscopio óptico de un nanocomposite que comprende una composición de poliolefina 2 y un 1 % en peso de nanotubos de carbono como se ha descrito anteriormente, preparado usando el procedimiento que se ha descrito con anterioridad. Los agregados de nanopartículas más grandes tienen tamaños como máximo de 1 μ m.

La dispersión de las nanopartículas del ejemplo 2 (PE bimodal) es mejor en comparación con el ejemplo comparativo 1 (PE monomodal). El tamaño de los agregados de nanopartículas es mucho menor.

Ejemplo comparativo 3

La composición de poliolefina 3 contiene una pelusa comercialmente disponible (de TOTAL PETROCHEMICALS) de un homopolímero de polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador de cromo que tiene un índice de fluidez bajo carga elevada de 51 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 3 tiene una densidad de 0,962 g/cm³, determinada de acuerdo con ISO 1183, una viscosidad η de 8000 Pa.s, un peso molecular medio expresado en peso Mw de 110 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 8.

La Figura 3 muestra una vista de microscopio óptico de un nanocomposite que comprende una composición de poliolefina 3 y un 1 % en peso de nanotubos de carbono como se ha descrito anteriormente, preparado usando el procedimiento que se ha descrito con anterioridad. El agregado de nanopartículas más grande tiene un tamaño de 564 μ m.

Ejemplo comparativo 4

La composición de poliolefina 4 contiene una pelusa de un homopolímero de polietileno monomodal preparado en presencia de un catalizador Ziegler-Natta que tiene un índice de fluidez bajo carga elevada de 19 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 4 tiene una densidad de 0,951 g/cm³, determinada de acuerdo con ISO 1183, una viscosidad η de 500 Pa.s, un peso molecular medio expresado en peso Mw de 50 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 4.

La Figura 4 muestra una vista de microscopio óptico de un nanocomposite que comprende una composición de poliolefina 4 y un 1 % en peso de nanotubos de carbono como se ha descrito anteriormente, preparado usando el procedimiento que se ha descrito con anterioridad. Los agregados de nanopartícula más grandes tienen tamaños de 174 μ m y 274 μ m.

La dispersión de las nanopartículas del ejemplo 2 (PE viscoso) es mejor en comparación con el ejemplo comparativo 4 (PE fluido). El tamaño de los agregados de nanopartículas es mucho menor.

Ejemplo 5

La composición de poliolefina 5 contiene una pelusa de un homopolímero de polietileno bimodal preparado en presencia de un catalizador de metalloceno que tiene un índice de fluidez bajo carga elevada de 11 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C y 21,6 kg. La composición de poliolefina 5 tiene una densidad de 0,949 g/cm³, determinada de acuerdo con ISO 1183, una viscosidad η de 35000 Pa.s, un peso molecular medio expresado en peso Mw de 160 kDa y una distribución de peso molecular MWD de 10.

Las Figuras 5, 6 y 7 muestran una vista de microscopía óptica de un nanocomposite que comprende una composición de poliolefina 5 y un 1 % en peso de nanotubos de carbono como se ha descrito anteriormente, preparado usando el procedimiento descrito con anterioridad. Los agregados de nanopartícula más grandes de la Figura 5 tienen tamaño de 24 μ m y 32 μ m. Los agregados de nanopartícula más grandes de la Figura 6 tienen tamaño de 59 μ m y 85 μ m. Los agregados de nanopartícula más grandes de la Figura 7 tienen tamaño de 64 μ m y 65 μ m.

La dispersión de nanopartículas de las figuras 5, 6 y 7 es mejor en comparación con los ejemplos comparativos, pero no tan deseable como la dispersión del ejemplo 2.

Ejemplo 6

Se prepararon diversos nanocomposites con la composición de poliolefina 2 descrita en el ejemplo 2 y un 1 % en peso de los nanotubos de carbono descritos anteriormente, usando el procedimiento descrito anteriormente, pero

5 con una velocidad de husillo variable para modificar el grado de dispersión. La absorptividad ϵ a una longitud de onda λ de 800 nm de la composición de poliolefina 2 sin ningún nanotubo de carbono fue de 175 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de las nanopartículas. Un nivel mediocre de dispersión correspondió a una absorptividad ϵ de 209 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de las nanopartículas (un $\Delta\epsilon$ de 34 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de las nanopartículas) a una longitud de onda λ de 800 nm. Un nivel bueno de dispersión correspondió a una absorptividad ϵ de 265 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de las nanopartículas (un $\Delta\epsilon$ de 90 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de las nanopartículas) a una longitud de onda λ de 800 nm. Un nivel excelente de dispersión correspondió a una absorptividad ϵ de 296 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de las nanopartículas (un $\Delta\epsilon$ de 121 por cm de espesor de la muestra y por % en peso de las nanopartículas) a una longitud de onda λ de 800 nm.

10

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

REIVINDICACIONES

1. Un nanocomposite que comprende:

- una composición de poliolefina que comprende al menos una poliolefina; y
- al menos un 0,001 % en peso de las nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio o nanopartículas de SiC;

en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal.

2. El nanocomposite de acuerdo con 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 las nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en la 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.

3. El nanocomposite de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que las nanopartículas están seleccionadas entre el grupo que comprende nanotubos, nanofibras, negro de carbono, nanografeno, nanografito y mezclas de estos; preferentemente en el que las nanopartículas son nanotubos.

4. El nanocomposite de acuerdo con la reivindicación 3, en el que las nanopartículas están seleccionadas entre nanotubos de carbono, nanotubos de silicio o nanotubos de SiC.

5. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de poliolefina comprende al menos un 50 % en peso de poliolefina, con respecto al peso total de la composición de poliolefina.

6. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición de poliolefina comprende una poliolefina preparada en presencia de un catalizador seleccionado entre un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de metaloceno, o ambos; preferentemente preparado en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

7. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la poliolefina tiene un Índice de Fluidez bajo Carga Elevada (HLMI) como máximo de 25 g/10 min, midiéndose el Índice de Fluidez con Carga Elevada (HLMI) mediante el procedimiento de ASTM D-1238 usando una temperatura de 190 °C y una carga de 21,6 kg.

8. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la poliolefina tiene un peso molecular medio expresado en peso M_w de al menos 60 000 Da, preferentemente al menos 100 000 Da, preferentemente al menos 200 000 Da.

9. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la poliolefina tiene un índice de polidispersidad de al menos 8, preferentemente al menos 10, preferentemente al menos 15.

10. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la poliolefina tiene un índice g_{rheo} de ramificación de cadena larga de al menos 0,65, preferentemente al menos 0,80, preferentemente al menos 0,90, medido de acuerdo con la fórmula

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

en la que M_w es el peso molecular medio expresado en peso de la poliolefina expresado en kDa y ρ es la densidad de la poliolefina expresada en g/cm³.

11. El nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la poliolefina es polietileno.

12. Artículos conformados que comprenden el nanocomposite de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Un procedimiento de preparación de un nanocomposite de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una composición de poliolefina, en la que la composición de poliolefina tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal;
- (b) proporcionar al menos un 0,001 % en peso de nanopartículas, con respecto al peso total del nanocomposite, en el que las nanopartículas se seleccionan entre nanopartículas de carbono, nanopartículas de silicio o nanopartículas de SiC; y
- (c) mezclar las nanopartículas con la composición de poliolefina para obtener el nanocomposite de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la composición de poliolefina está en forma de una pelusa, polvo, o microgránulo, preferentemente en forma de pelusa.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, que además comprende la etapa de:

5 (d) procesar el nanocomposite obtenido en la etapa (c) a una temperatura por encima de la temperatura de fusión de dicho nanocomposite;

en el que la etapa (d) preferentemente comprende someter a extrusión una mezcla de la composición de poliolefina y las nanopartículas en un dispositivo de extrusión.

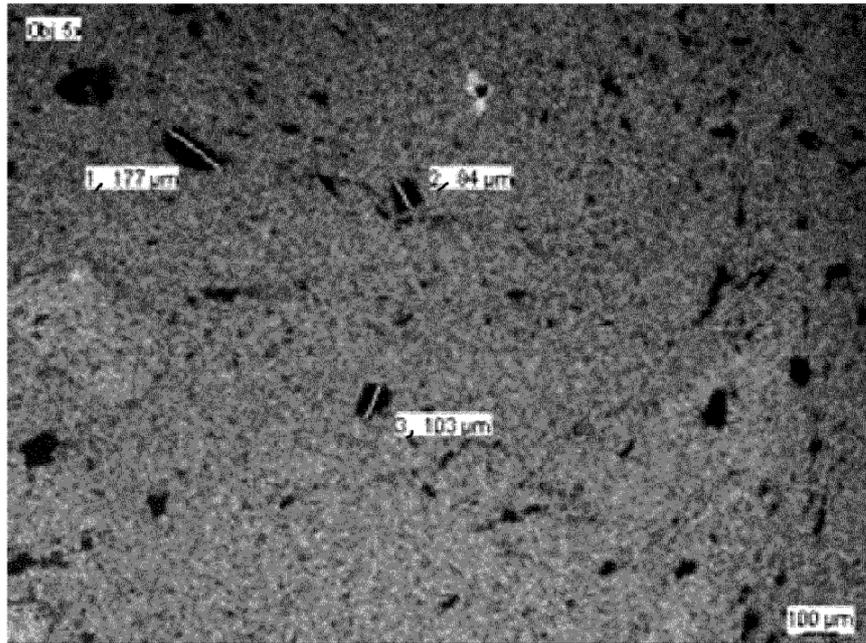


FIG. 1

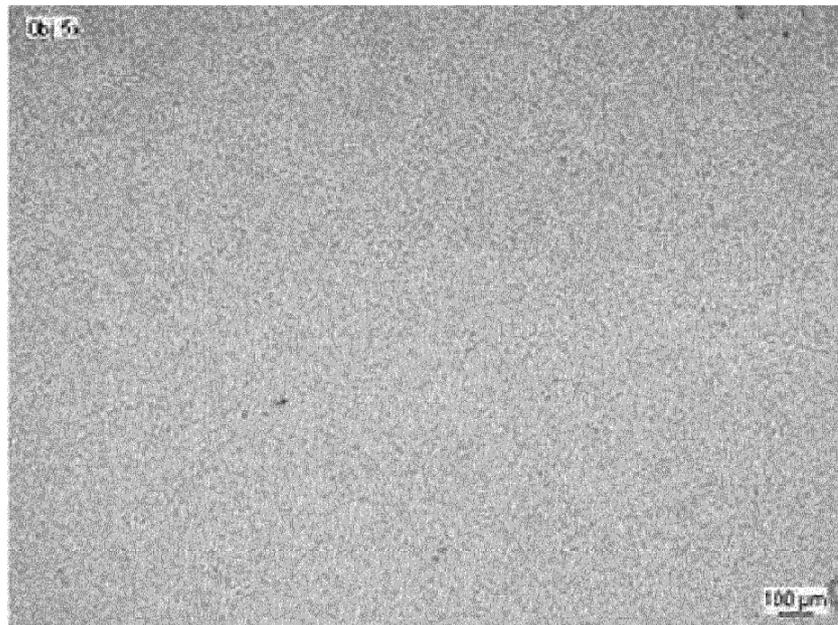


FIG. 2

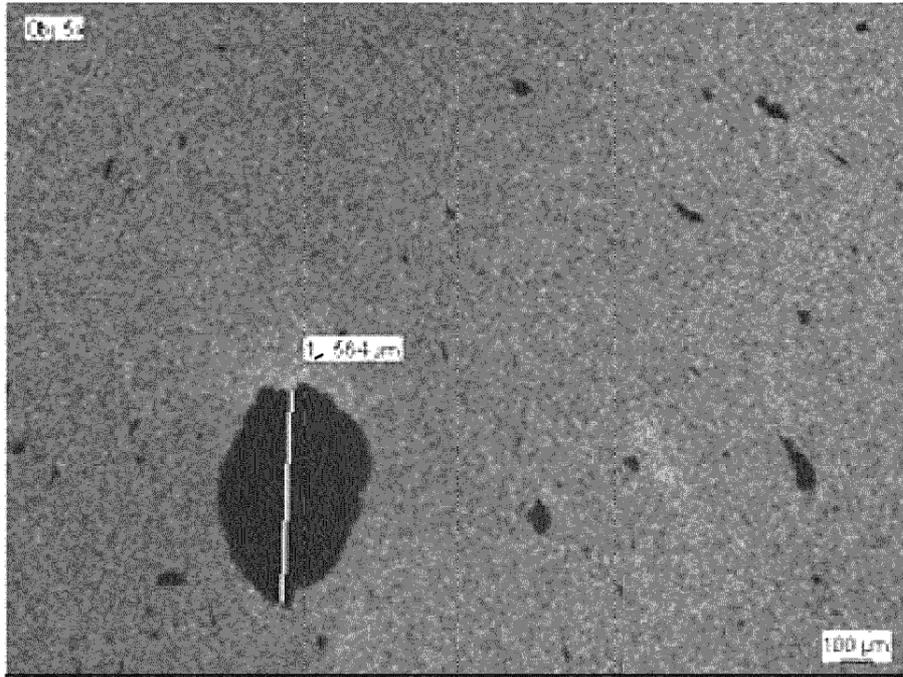


FIG. 3

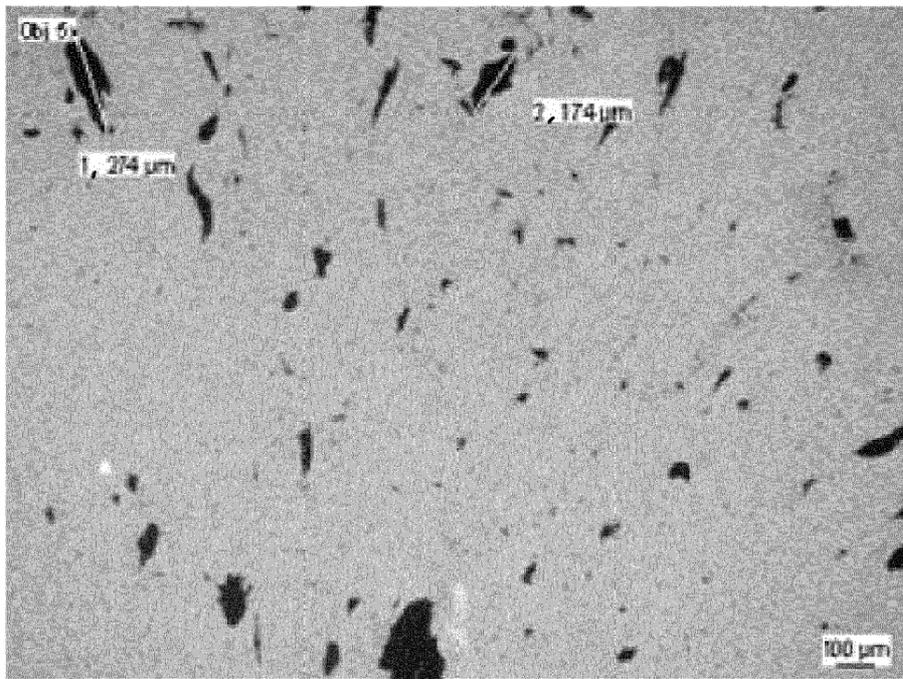


FIG. 4

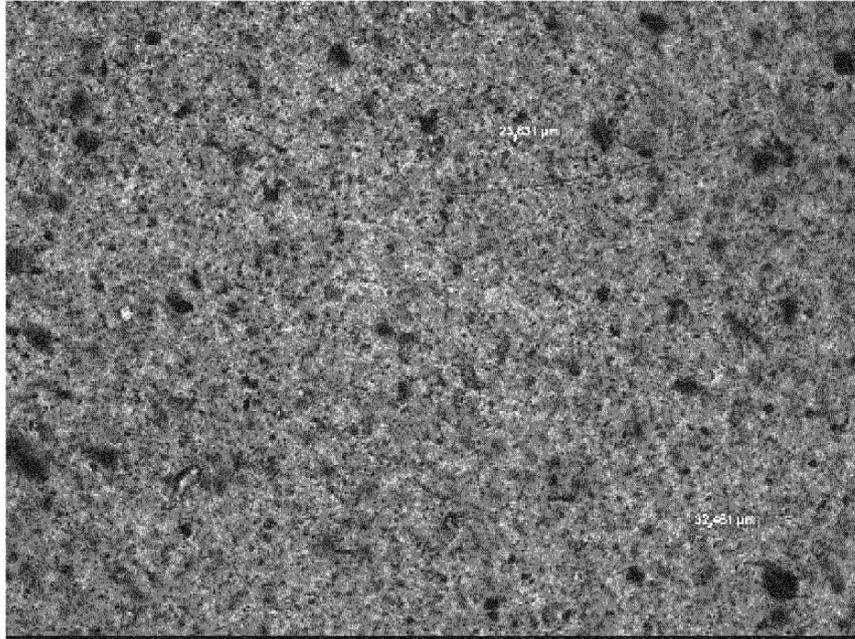


FIG. 5

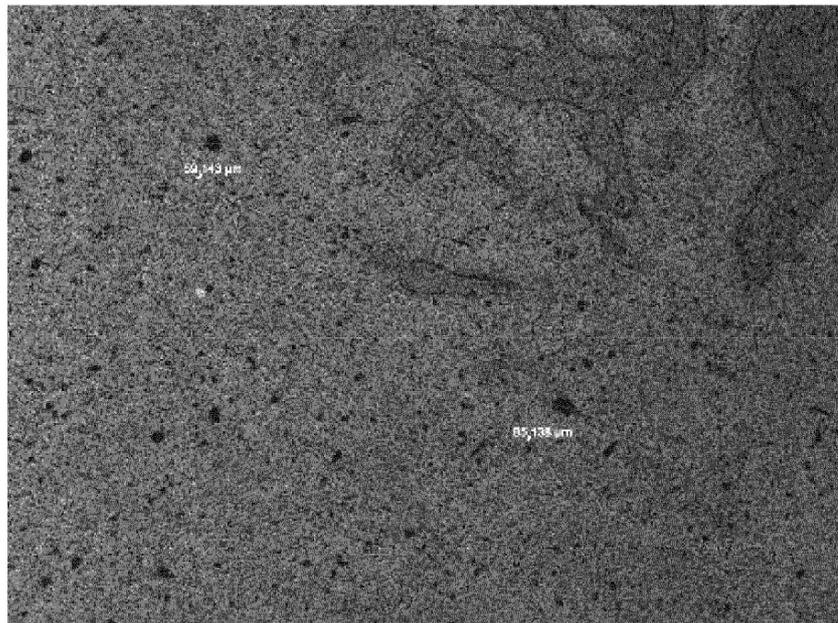


FIG. 6

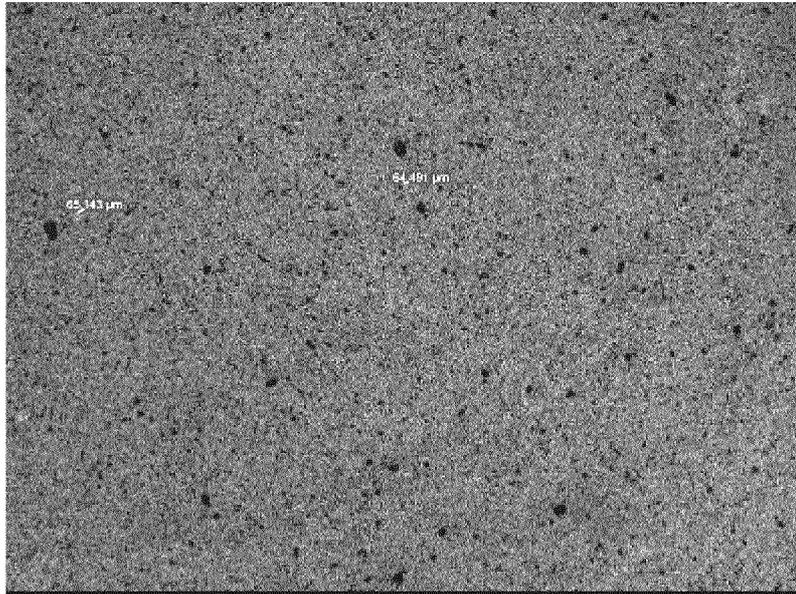


FIG. 7