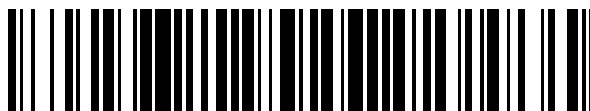


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 135**

51 Int. Cl.:
C08L 53/00 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
C08K 9/08 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08719165 .6**
96 Fecha de presentación: **26.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2125951**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Copolímeros de bloque reactivos para la preparación de compuestos de túbulos inorgánicos-polímeros**

30 Prioridad:
26.02.2007 US 711206

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.06.2012

73 Titular/es:
CID Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, S.A. de C.V.
Avenida de los Sauces No 87, Manzana 6, Parque Industrial
Lerma Estado de Mexico C.P. 52000 , MX

72 Inventor/es:
FLORES SANTOS, Leticia;
GONZALEZ MONTIEL, Alfonso;
DOLORES BAEZA, Maria y
ESPINOZA RODRIGUEZ, Edgar

74 Agente/Representante:
Zea Checa, Bernabé

ES 2 382 135 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

Copolímeros de bloque reactivos para la preparación de compuestos de túbulos inorgánicos-polímeros

5 Campo de la invención

La presente invención pertenece al uso de copolímeros de bloque que contienen un monómero o monómeros reactivos en dos o más bloques por medio de polimerización por radicales libres controlada y el uso de la composición de materiales como aditivos para la preparación de compuestos inorgánicos de túbulo-polímero.

10

Descripción de la técnica relacionada

Una de las invenciones progenitoras, descrita en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No. 11/711,206, en un aspecto proporciona un material nanocompuesto de polímero/arcilla que comprende una arcilla orgánica, una matriz termoplástica, y un copolímero de bloque como un compatibilizador, donde el copolímero de bloque tiene una composición que incluye un primer bloque, el primer bloque comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, el segundo bloque comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque. Se puede usar una resina termoestable en vez de la resina termoplástica.

En otro aspecto, la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No. 11/711,206 proporciona un procedimiento para la elaboración de un material nanocompuesto de polímero/arcilla, que incluye mezclar una arcilla orgánica y un copolímero de bloque conjuntamente en una proporción entre la arcilla y el copolímero de bloque de entre 100:1 y 1:1000 para formar un concentrado nanocompuesto; mezclar el concentrado nanocompuesto y una poliolefina funcional para formar un lote maestro de poliolefina; y mezclar el lote maestro de poliolefina y un polímero termoplástico para obtener un material nanocompuesto de polímero/arcilla.

La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No. 11/711,206 también describe un copolímero de bloque que tiene un bloque que es polar, hidrofílico y miscible en una pasta de arcilla para usarse en la producción de arcilla y otro bloque que es no polar para incrementar la compatibilidad con una resina termoplástica o termoestable. El copolímero de bloque reemplaza los iones de amonio intercalados convencionales así como compatibilizadores convencionales para un compuesto de arcilla y termoplástico o termoestable.

La presente invención se refiere a una aplicación donde la invención progenitora se usa en la preparación de compuestos inorgánicos de túbulo-polímero.

Los nanocompuestos de silicato-polímero ofrecen varias ventajas significativas sobre los compuestos tradicionales de silicato-polímero. Los compuestos convencionales de silicato-polímero usualmente incorporan un alto contenido de los cargas inorgánicas –desde 10 hasta cuando mucho 50 por ciento (% en peso)– para lograr las propiedades mecánicas o térmicas deseadas. Los nanocompuestos de polímeros pueden alcanzar las propiedades deseadas, tales como resistencia a la tracción incrementada, mejorar la temperatura de deflexión térmica y retardo de la flama, con típicamente 3-5% en peso de la nanocarga, que produce materiales con gravedad específica cercana a la del polímero sin carga, buena apariencia superficial y mejor capacidad de procesamiento que los refuerzos tradicionales. Otras propiedades de los nano-compuestos tales como la claridad óptica y las propiedades mejoradas de barrera no se pueden duplicar por las resinas rellenas convencionalmente en cualquier carga. (Bins & Associates, Plastics Additives & Compounding, 2002, 30-33).

Un procedimiento general para preparar nanocompuestos de polímero es emplear arcillas en capas planas, que consiste de capas apiladas de aluminosilicato que se pueden separar. Las capas de arcilla, que se fijan conjuntamente por fuerzas electrostáticas, no se pueden romper en capas separadas por simple corte, y por esa razón, se necesita la modificación orgánica de la arcilla para lograr la separación de las capas apiladas de arcilla. Una modificación orgánica que separa las capas apiladas de arcilla (intercalación y exfoliación) y que produce arcilla que tiene más afinidad hacia las matrices poliméricas diferentes realmente es un área de investigación muy activa. La publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2007/0106006, presentada por Cooper et al e incorporada como referencia, en la presente se denomina como “Cooper”, describe el beneficio de utilizar nanotubos minerales como cargas, en contraste a las dificultades (intercalación y exfoliación) encontradas cuando se incorporan arcillas de capa plana en matrices

poliméricas. Los nanotubos no requieren la exfoliación, ya que éstos son nanopartículas discretas, y ofrecen funcionalidad adicional por medio del espacio o cavidad abiertos internos del tubo, particularmente la capacidad para incorporar agentes químicos activos dentro de los tubos o para cubrir las superficies de los tubos.

- 5 La haloisita, que también se conoce como endelita o para evitar confusión, haloisita-10A, es un mineral del grupo del caolín que existe en la forma de tubos huecos. Ver Thomas F. Bates, F.A.H., Ada Swineford *The American Mineralogist*, 1950, 35, (7 y 8), 463-484. Ver también Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B., *Clay Minerals*, 2005, 40, (4), 383-426. Haloisita no es una arcilla de aluminosilicato rara en la naturaleza que se encuentra en muchos países, incluyendo los Estados Unidos de América, Brasil, China, Francia, Japón, Corea del Sur y Turquía. Los
- 10 túbulos de haloisita de diferentes regiones y dentro de muestras varían en sus dimensiones, pero son muy pequeños con diámetros externos típicos que oscilan de 10 nm hasta 500 nm, con un valor medio de 80 nm (de acuerdo a Thomas F. Bates, F. A. H., Ada Swineford, *The American Mineralogist*, 1950, 35, (7 y 8), 463-484) ó 200 nm, de acuerdo a Cooper. Los diámetros de los orificios oscilan desde 20 nm hasta 200 nm y en promedio 40 nm. Las longitudes de los túbulos de haloisita cubren un amplio intervalo desde 20 nm hasta más de 40,000 nm, y típicamente son de aproximadamente
- 15 1,200 nm, de acuerdo a Cooper. La estructura y la composición química de haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es similar a la de la caolinita, dictita o nacrita, pero las capas unitarias en haloisita se separan por una monocapa de moléculas de agua. Como resultado, la haloisita hidratada tiene un espaciamento basal (d_{001}) de 10Å. Debido a que el agua de la intercapa se mantiene débilmente, haloisita-10Å se puede deshidratar fácilmente para dar una haloisita-7Å correspondiente. La falta de correspondencia en el alineamiento de dos capas de la hoja tetraédrica de sílice unida a la
- 20 hoja octaédrica o gibbsita de la alúmina provoca que la pared se curve en forma cilíndrica como se explica por Bates et al. (Thomas F. Bates, F. A. H., Ada Swineford *The American Mineralogist*, 1950, 35, (7 y 8), 463-484). Puede ocurrir agua intercalada entre las hojas de dos capas que comprenden la pared espiral, que tiende a ser retirada con el secado. Se ha reportado rehidratación indirecta de haloisita, formando un complejo de intercalación intermediaria, seguido por el enjuague con agua para eliminar la sal (Levis, S. R.; Deasy, P. B., *International Journal of Pharmaceutics* 2002, 243,
- 25 125-134). Las caras interna y externa de las paredes tubulares llevan normalmente una carga negativa neta, que funciona como un anión polivalente, mientras que sus bordes son anfotéricos con carga negativa a pH alto y carga positiva a pH bajo. Esta forma inusual y distribución de carga favorece el acoplamiento de cara a borde en suspensión acuosa a pH menor de 6 y facilita el enlace particularmente de cationes a las caras sin reaccionar (Levis, S. R. y P. B. Deasy, *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 243, 125-134). Haloisita tiene un área superficial específica baja y capacidad de intercambio catiónico, CEC ($20\text{-}60 \text{ cmol}_c\text{kg}^{-1}$). La adsorción de cationes y aniones por haloisita se ve influenciada por la concentración final de la solución electrolítica. Tanto la capacidad de CEC como la de intercambio aniónico (AEC) se incrementa con la concentración salina en solución.

- La haloisita es capaz de adsorber diferentes sales en la intercapa tales como las sales de NH_4^+ , K^+ , Cs^+ y Rb^+ , que da origen a la expansión característica del espaciamento d_{001} (Wada, K., *Soil and Plant Food* 1958, 4, (3), 137-144.). La adsorción de As(V) también ha sido reportada. Los compuestos orgánicos también se pueden adsorber, ya sea en el lumen hueco o en el espacio espiral de microtúbulos. Ejemplos incluyen moléculas tales como: etanol, metanol, glicerol, etilenglicol, acetona, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, hidrato de hidrazina, formaldehído, acetamida, urea, benceno, ciclohexano y n-hexano (Levis, S.R. y P. B. Deasy, *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 243, 125-134; Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B., *Clay Minerals*, 2005, 40, (4), 383-426; Carrasco-Marín, F.; Domingo-García, M.; Fernández-Morales, I.; López-Garzón, F. J., *Journal of Colloid and Interface Science* 1988, 126, (2), 552-560). El uso de
- 40 túbulos de mineral hueco seleccionados entre el grupo que consiste de haloisita, cilindrita, boulangerita, e imogolita para adsorber moléculas activas (fármacos, fertilizantes, agentes de antiempañamiento, feromonas pesticidas, agentes biocidas, agentes antisarro, anticorrosión y combinaciones de los mismos) y luego liberarlas de una manera controlada también se ha descrito en varias patentes. Ver Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,019,934; 5,651,976; 5,705,191; y 6,401,816. El lumen de haloisita también se ha modificado para incluir productos cosméticos que se liberan de una manera controlada, incluyendo compuestos tales como agentes humectantes, anestésicos locales, antisépticos, perfumes, ingredientes reparadores de la piel y materiales disolventes del cabello (Publicación de la solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2007/0292459). La haloisita se ha tratado con coberturas poliméricas catiónicas tales como quitosano, polietilimina,
- 50 relacionados con aplicaciones de administración de fármacos (Levis, S. R.; Deasy, P. B., *International Journal of Pharmaceutics* 2003, 253, (1-2), 145-157) o fines de liberación de bioatascamiento biodegradable (Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2007/0059273).

- La haloisita también se ha usado, en combinación con otras arcillas, tales como atapulguita, como soporte catalizador
- 55 para la conversión de materias primas de hidrocarburos, especialmente para el procedimiento de desmetalización e hidroprocesamiento (Patente de los Estados Unidos No. 4,364,857) y como una plantilla para nanopartículas metálicas y deposición de alambres (Fu, Y.; Zhang, L., *Journal of Solid State Chemistry* 2005, 178, 3595-3600).

Al compararse con otros microtúbulos tales como nanotúbulos de carbono, haloisita tiene la ventaja de estar disponible

en todo el mundo a bajo costo. Haloisita se puede obtener, por ejemplo, de Atlas Mining Company de Osburn, Idaho, Estados Unidos de América.

Cooper describe a la haloisita como un constituyente útil de compuestos poliméricos para el propósito del mejoramiento térmico y el mejoramiento de las propiedades mecánicas. Ver también Du, M.; Guo, B.; Jia, D., *European Polymer Journal*, 2006, 42, 1362-1369. En el caso del nylon, la haloisita se ha modificado con cloruro de benzalconio antes de la mezcla (ejemplo 1 de Cooper) para obtener un mejoramiento en el módulo, pero en el caso del polipropileno, el uso de compatibilizadores tales como copolímero de anhídrido maleico-polipropileno injertado no mejora las propiedades mecánicas del compuesto (ejemplo 2 de Cooper). Para mejorar la compatibilidad entre polipropileno y haloisita, Ning et al. introdujeron amonio cuaternario sustituido con alquilo, obteniendo un mejoramiento en el módulo cuando se carga HNT en un 10% en peso. Ning, N.-Y.; Q.-J.; Luoa, F.; Zhanga, Q.; Dua, R.; Q., *Polymer* 2007, 48 (25), 7374-7384. En el caso de polímero termoestable, se ha reportado el uso de haloisita natural en nanocompuestos epóxicos para incrementar el impacto Izod por Yea et. al. (Yea, Y.; Chena, H.; Wua, J.; Yeb, L., *Polymer* 2007, 48, 6426-6433).

15 Sumario de la invención

La presente invención proporciona en un aspecto una composición de túbulos inorgánicos modificados que comprende: a) un 1-99.999% en peso de túbulos inorgánicos y b) un 0.001-99% en peso de un copolímero de bloque, teniendo el copolímero de bloque una composición que comprende: un primer bloque que comprende monómeros cargados o monómeros que después de cambios de pH pueden llegar a estar cargados, preferentemente donde el monómero está o puede llegar a estar cargado negativamente, y unidades monoméricas de un monómero vinílico; y un segundo bloque que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas de los monómeros cargados o monómeros que después del cambio de pH pueden llegar a estar cargados del primer bloque; opcionalmente que además comprende aniones o cationes orgánicos o inorgánicos; donde los monómeros cargados o monómeros que después del cambio de pH pueden volverse monómeros cargados en el primer bloque tienen grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en: amonio, alquil-amonio, aril-amonio $(-N+R(3-n-m)ArmHn$ donde $(n+m) \leq 3$), aril- y alquil-fosfonio $(-P+R(3-n-m)ArmHn$ donde $(n+m) \leq 3$), aril- y alquil-sulfonio $(-S+R(2-n-m)ArmHn$ donde $(n+m) \leq 2$), amonio sustituido, $(-N+X1X2X3)$ fosfonio $(-P+X1X2X3)$, o sulfonio $(-S+X1X2)$, donde X1, X2 y X3 cada uno es individualmente H o un grupo C1-C20 seleccionado entre alquilo, arilo, perfluoroalquilo, arilalquilo, alquilarilo y cualquiera de estos sustituidos con uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, cloro, flúor, bromo, yodo, azufre y fósforo, imidazolio, triazolio, ácidos de Lewis, ácidos de Brønsted, sulfato, sulfonato, ácido sulfónico, ácidos carboxílicos, hidroxilo, mercapto, tiol, y cualquier hidrógeno ácido tal como hidrógenos alfa-carboxílicos y derivados sustituidos de los mismos.

También se proporciona un procedimiento para producir la composición de túbulos inorgánicos modificados de la invención. El procedimiento comprende las etapas a) dispersar el túbulo inorgánico en un medio de dispersión; y b) añadir el copolímero de bloque.

Se proporciona además una composición para un material compuesto de túbulo inorgánico-polímero, que comprende a) el túbulo inorgánico modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y b) una matriz polimérica, preferentemente donde la matriz polimérica comprende un polímero termoplástico o un polímero termoestable.

La presente invención también está relacionada con un método para elaborar una arcilla de haloisita modificada, que comprende: extraer de una mina arcilla de haloisita en bruto; triturar la arcilla de haloisita en bruto para formar una arcilla de haloisita en bruto triturada; añadir agua a la arcilla de haloisita en bruto triturada; recuperar una pasta de haloisita; añadir un copolímero de bloque a la pasta de arcilla de haloisita, teniendo el copolímero de bloque una composición que incluye un primer bloque, comprendiendo el primer bloque unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, comprendiendo el segundo bloque unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque; y recuperar una arcilla de haloisita modificada.

Descripción detallada de modalidades ejemplares

En contraste con la técnica anterior, los inventores descubrieron, de manera inesperada, que los copolímeros de bloque que incluyen un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un acrílico funcionalizado y/o monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del acrílico funcionalizado y/o monómero vinílico funcionalizado del primer bloque, pueden mejorar la compatibilidad entre túbulos inorgánicos y matrices poliméricas termoplásticas o termoestable. Información adicional sobre copolímeros de bloque funcionalizados

y su uso como compatibilizadores se proporciona en las solicitudes de Patente de los Estados Unidos progenitoras Nos. 11/711,206, presentada el 26 de Febrero de 2007, y 11/508,407, presentada el 23 de Agosto de 2006, cuya exposición íntegra se considera forma parte de la presente, como referencia.

5 El mecanismo mediante el cual estos copolímeros de bloque mejoran la compatibilidad de unos túbulos inorgánicos con una matriz polimérica está relacionado con la manera en que la estructura de copolímero de bloque interactúa con otras porciones químicas diferentes presentes en los compuestos de polímero/túbulos inorgánicos. Un bloque del copolímero está diseñado para tener interacciones químicas o físicas favorables con los túbulos inorgánicos de la composición, mientras que el bloque restante está diseñado para ser miscible o reactivo ya sea hacia la matriz termoplástica, una olefina funcionalizada o uno de los componentes de la matriz termoestable.

Compuestos poliméricos termoplásticos

En una modalidad, la presente invención proporciona un método para preparar un material compuesto de túbulos inorgánicos-polímero al mezclar conjuntamente:

- a) túbulos inorgánicos;
- b) un copolímero de bloque con una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un acrílico funcionalizado y/o monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque; y
- c), una matriz termoplástica.

Se puede añadir una poliolefina funcionalizada a la mezcla, si se desea.

Los inventores han descubierto inesperadamente que para mejorar la interacción entre los túbulos inorgánicos y la matriz termoplástica, es preferible mezclar los túbulos inorgánicos con un copolímero de bloque funcionalizado. Esta mezcla mejora la interacción de las porciones químicas de túbulos inorgánicos del copolímero de bloque.

En una modalidad, los túbulos inorgánicos (a) y el copolímero de bloque (b) se mezclan en una proporción entre los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque de entre 100,000:5 y 1:1000, de preferencia entre 10,000:1 y 1:20 y más preferentemente entre 10,000:4 y 1:100, de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y más preferentemente entre 1,000:2 y 1:1.

Los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se pueden mezclar al ponerlos en solución o por mezcla de fusión del copolímero de bloque con los túbulos inorgánicos. Si los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se disuelven o se dispersan en un solvente, el solvente se puede seleccionar entre el grupo que consiste de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzono, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroformo, disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoexietanol, éter, tetracloruro de carbono, n-hexano y combinaciones de los mismos. La solución o dispersión se debe agitar, y se debe calentar, si es necesario. El solvente se debe evaporar o desvolatilizar para producir un concentrado compuesto. Si los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se mezclan fundidos para formar un concentrado compuesto, de preferencia el equipo de mezcla es un extrusor de tornillo gemelo cogiratorio. El extrusor debe ser capaz de tener velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2,000 rpm. El perfil de temperatura del número de barril dos al troquel debe oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 300°C, típicamente entre 180°C hasta aproximadamente 300°C, de preferencia entre 180°C y 250°C y más preferentemente entre 190°C y 220°C. El concentrado de compuestos se puede pulverizar o pelletizar para su uso posterior.

El concentrado compuesto se puede incorporar ya sea directamente en la matriz polimérica termoplástica como una primera opción u opcionalmente hacerse reaccionar con una poliolefina funcionalizada para formar un lote maestro de poliolefina como una segunda opción.

En la primera opción, el copolímero de bloque del concentrado compuesto interactúa con la matriz termoplástica ya sea mediante la reacción con la matriz polimérica termoplástica o mediante fuerzas intermoleculares o interacciones débiles (interacciones dipolo-dipolo que incluyen enlace hidrógeno, dipolo-dipolo inducido, fuerzas de London, fuerzas transitorias o fuerzas de van der Waals) cuando la polaridad del copolímero de bloque es similar a la polaridad del termoplástico y ambos componentes son compatibles. En una modalidad específica, el concentrado compuesto se puede diluir en cualquier proporción que alguien experto en la técnica desee para producir como una concentración final de túbulos inorgánicos en una matriz polimérica termoplástica. Una manera de dilución es con un extrusor de tornillo gemelo de cualquier número de fuente o un mezclador continuo. Otra manera de dilución es mezclando las pellas o polvo de concentrado compuesto en el momento del moldeado del artículo final. La cantidad de túbulos inorgánicos incorporados en el polímero termoplástico se encuentra entre 0.05% y 80%, de preferencia entre 0.5% y 60% y más

preferentemente entre 0.5% y 45% en peso. En una modalidad, la concentración de túbulos inorgánicos en la matriz termoplástica se encuentra entre 1 y 30% en peso, y en otra entre 3 y 25% en peso.

En la segunda opción, el concentrado compuesto se puede hacer reaccionar con una poliolefina funcionalizada, formando un lote maestro de poliolefina que se puede dispersar fácilmente en una matriz termoplástica para hacer un compuesto con propiedades mejoradas. Esta estrategia es especialmente útil para el caso de compuestos de polipropileno/túbulos inorgánicos, donde se agrega típicamente una poliolefina injertada con anhídrido maleico como un compatibilizador para mejorar la compatibilidad entre los túbulos inorgánicos y la matriz polimérica. En la presente invención, la adición del copolímero de bloque tiene varias ventajas. Esto mejora la miscibilidad entre la matriz de polipropileno y los túbulos inorgánicos tratados mediante la formación de copolímeros de bloque o peine con la poliolefina funcional. Los compatibilizadores típicos usados en compuestos de polipropileno son compuestos de bajo peso molecular, por lo tanto su incorporación en una matriz de polipropileno usualmente provoca un deterioro en las propiedades mecánicas del compuesto total, y también incrementa significativamente el costo del producto final. En la presente invención, la poliolefina injertada con anhídrido maleico se agrega en una baja concentración, y por lo tanto las propiedades mecánicas se ven menos afectadas por la presencia de este componente.

Cuando se usa una poliolefina funcionalizada en la composición, el paso de reacción entre la mezcla de túbulos inorgánicos/copolímero de bloque y la poliolefina funcionalizada es importante, ya que éste define el grado final de dispersión (exfoliación) del compuesto final. El copolímero de bloque contiene típicamente grupos reactivos que pueden reaccionar con los grupos funcionales de las poliolefinas funcionales. Cuando la poliolefina tiene grupos funcionales injertados, el copolímero de bloque reaccionará con estos grupos y producirá un copolímero en peine con una columna vertebral de poliolefina que es miscible con matrices de poliolefina y uno o varios copolímeros de bloque injertados, que posee un bloque miscible o reactivo con los túbulos inorgánicos. Cuando la poliolefina tiene grupos funcionales terminales, su reacción con el copolímero de bloque producirá otro copolímero de bloque que posee un bloque de poliolefina, el cual es miscible con las matrices de poliolefina, y otro bloque miscible, reactivo o compatible con los túbulos inorgánicos. En el caso de las poliolefinas funcionales de anhídrido maleico, hemos descubierto que un tratamiento previo en presencia de cantidades catalíticas de ácidos, de preferencia ácidos de Lewis, mejora su reactividad hacia el copolímero de bloque funcional. De preferencia, el pretratamiento incluye agua, ya sea como moléculas de cristalización incluidas en la molécula de ácido o como un componente adicional. La proporción entre la molécula de ácido y el agua adicional se encuentra preferentemente entre 0.1 y 5. La poliolefina funcional de anhídrido maleico se trata de preferencia con 0.01% hasta aproximadamente 10% de ácido en peso. El catalizador se puede usar ya sea para pretratar la poliolefina funcional o añadirse directamente cuando la mezcla de túbulos inorgánicos/copolímero de bloque se incorpora con la poliolefina funcional. Si el copolímero de bloque tiene un anhídrido como el grupo funcional y la poliolefina funcional tiene otros grupos funcionales tales como epoxi, también se puede usar el catalizador para pretratar la mezcla de copolímero de bloque/túbulos inorgánicos o añadirse directamente cuando la poliolefina funcional se incorpora para producir un lote maestro de poliolefina.

En otra modalidad, los túbulos inorgánicos (a), el copolímero de bloque (b) y una poliolefina funcional se mezclan usando una cantidad de túbulos inorgánicos entre 0.1% y 80%, de preferencia entre 1% y 60% y más preferentemente entre 3% y 50% en peso. La proporción entre túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se encuentra entre 10,000:4 y 1:100, de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y más preferentemente entre 1,000:2 y 1:1. Los componentes se pueden mezclar en solución o mezclarse fundidos. Si los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se disuelven o se dispersan en un solvente, el solvente se puede seleccionar entre el grupo que consiste de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzono, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroforno, disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoexietanol, éter, tetracloruro de carbono, n-hexano y combinaciones de los mismos. La solución o dispersión se debe agitar, y se debe calentar, si es necesario. El solvente se debe evaporar o desvolatilizar para producir un concentrado compuesto. Si los túbulos inorgánicos, el copolímero de bloque y la poliolefina funcional se mezclan fundidos, preferentemente, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillo gemelo cogiratorio. El producto se puede pelletizar o pulverizar para su uso como un lote maestro compuesto de poliolefina.

En una modalidad específica, los túbulos inorgánicos (a), el copolímero de bloque (b) y una poliolefina funcional se mezclan usando una cantidad de túbulos inorgánicos entre 3% en peso y 40% en peso, una cantidad de copolímero de bloque entre 0.003% en peso y 33% en peso y una cantidad de poliolefina funcional entre 27% en peso y 97%.

En una modalidad más específica, los túbulos inorgánicos (a), el copolímero de bloque (b) y una poliolefina funcional se mezclan usando una cantidad de túbulos inorgánicos entre 10% en peso y 20% en peso, una cantidad de copolímero de bloque entre 0.01% en peso y 17% en peso y una cantidad de poliolefina funcional entre 63% en peso y 90%.

En otra modalidad, la poliolefina funcional se pretrata con 0.5-10% en peso de una molécula ácida, y opcionalmente con 0.5-20% en peso de agua, de preferencia con 0.5-5% en peso de una molécula ácida y 0.5-10% en peso de agua. El ácido de preferencia es un ácido de Lewis. Se puede usar acetato de zinc como el ácido de Lewis.

- 5 La poliolefina funcional se puede mezclar con el ácido al ponerlos en solución o por mezcla de fusión. Si éstos se mezclan fundidos, el equipo de mezclado es preferentemente un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. La temperatura se encuentra entre 110°C y 200°C, de preferencia entre 130°C y 180°C, y más preferentemente entre 130°C y 160°C.
- 10 En una modalidad, el lote maestro de compuesto de poliolefina se puede usar para modificar poliolefina que produzca compuestos de poliolefina. El lote maestro de compuesto de poliolefina se puede mezclar fundido con la poliolefina, y de preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. La cantidad de tóbulos inorgánicos incorporados en la poliolefina se encuentra entre 0.15% y 28%, de preferencia de 1.5% y 20% y más preferentemente entre 1.5% y 18%. En un caso, la cantidad de lote maestro compuesto de poliolefina en la poliolefina está entre 5% en peso y 70% en peso, y en el otro está entre 10% en peso y 50% en peso.

En una modalidad específica, la composición de los compuestos de poliolefina está entre 0.15% en peso y 28% en peso de los tóbulos inorgánicos, entre 0.0001% en peso hasta 23% en peso del copolímero de bloque, entre 1.33 hasta 68% en peso de la poliolefina funcional y entre 30 hasta 95% en peso de una poliolefina.

- 20 En otra modalidad, los tóbulos inorgánicos (a), el copolímero de bloque (b) y un polímero termoplástico se mezclan usando una cantidad de tóbulos inorgánicos entre 0.1% y 50%, de preferencia entre 0.5% y 30% y más preferentemente entre 1.5% y 20% en peso. La proporción entre los tóbulos inorgánicos y el copolímero de bloque de entre 10,000:4 y 1:100, de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y más preferentemente entre 1,000:2 y 1:1. En otra modalidad, los tóbulos inorgánicos (a) el copolímero de bloque (b) y un polímero termoplástico se mezclan usando una cantidad de tóbulos inorgánicos entre 3% en peso hasta 20% en peso, y una cantidad de copolímero de bloque entre 0.003% en peso hasta 17% en peso y una cantidad de polímero termoplástico entre 63% en peso y 97% en peso.

- 30 Los componentes se pueden mezclar al ponerlos en solución o por mezcla de fusión del copolímero de bloque y el polímero termoplástico con los tóbulos inorgánicos. Si los tóbulos inorgánicos, el copolímero de bloque y la matriz termoplástica se mezclan fundidos, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El extrusor debe tener la capacidad de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2,000 rpm.

- 35 En una modalidad más específica, los tóbulos inorgánicos son haloisita, el monómero acrílico funcional en el copolímero de bloque es metacrilato de glicidilo, la poliolefina funcional es una poliolefina maleada, el ácido de Lewis es acetato de zinc, y el polímero termoplástico es polipropileno. De preferencia, haloisita oscila desde 3% en peso hasta 10% en peso, el monómero acrílico funcional en el copolímero de bloque es metacrilato de glicidilo y el copolímero de bloque oscila desde 3% en peso hasta 10% en peso, la poliolefina funcional es una poliolefina maleada que oscila desde 2% en peso hasta 20% en peso, el ácido de Lewis es acetato de zinc, y el polímero termoplástico es polipropileno en el intervalo desde 62% en peso hasta 92% en peso.

- 45 En otra modalidad, los tóbulos inorgánicos (a), el copolímero de bloque (b), la matriz termoplástica (d) y la poliolefina funcionalizada (e) se mezclan usando una cantidad de tóbulos inorgánicos entre 0.05% y 80%, de preferencia entre 0.5% y 60% y más preferentemente entre 0.5% y 45% en peso. 10,000:4 y 1:100, de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y más preferentemente entre 1,000:2 y 1:1. La cantidad de poliolefina funcionalizada en la matriz termoplástica está entre 1% y 80%, de preferencia entre 2% y 50% y más preferentemente entre 2% y 25% en peso.

- 50 En una modalidad más específica, la cantidad de tóbulos inorgánicos está entre 2% en peso y 20% en peso, la proporción entre los tóbulos inorgánicos y el copolímero de bloque está entre 100:30 hasta 1:5 y la cantidad de poliolefina funcional en la matriz termoplástica está entre 5 y 20% en peso.

- 55 En otra modalidad, la poliolefina funcional se trata previamente con 0.5-10% en peso de una molécula ácida, y opcionalmente con 0.5-20% en peso de agua, de preferencia con 0.5-5% en peso de una molécula ácida y 0.5-10% en peso de agua.

Ejemplos de grupos funcionales contenidos en la poliolefina funcionalizada incluyen, sin restricción, anhídrido, epoxi, hidroxi, amina y ácido. Los componentes se pueden mezclar fundidos, y de preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. La matriz termoplástica es de preferencia una poliolefina.

Los túbulos inorgánicos de la presente invención pueden ser cualesquier túbulos inorgánicos naturales, sintéticos o modificados. Ejemplos de túbulos inorgánicos incluyen microtúbulos minerales, microtubos minerales, nanotúbulos minerales, y nanotubos minerales tales como haloisita, cilindrita, boulangerita, o imogolita.

5

En una modalidad de la invención, el diámetro interno de los microtúbulos varía desde aproximadamente 20 nm hasta 200 nm y en promedio aproximadamente 40 nm. En otra modalidad preferida de la invención, el diámetro interno de los microtúbulos varía desde aproximadamente 200 Angstroms hasta aproximadamente 1000 Angstroms.

- 10 Los túbulos inorgánicos típicamente son capas enrolladas en una forma similar a un pergamino y tienen dos o más capas de traslape con un espacio intercapa entre las capas. Los túbulos inorgánicos tienen un lumen, el cual tiene una superficie interna. Los túbulos inorgánicos incluyen túbulos inorgánicos modificados que contienen una o varias moléculas introducidas ya sea en el espacio intercapa o en la superficie interna del lumen. Ejemplos de tales moléculas y/o modificaciones incluyen, sin restricción, sales de amonio, sales de potasio, sales de cesio, sales de rubidio, sales de
- 15 hierro, sales de plata, sales de cobre o cualquier sal de metal de transición, compuestos organometálicos, compuestos de coordinación, compuestos inorgánicos, materiales conductores, materiales retardadores de la flama, agentes para la elución de minerales, sustancias emisoras de luz tales como sustancias fluorescentes o fosforescentes, colorantes, antioxidantes, emulsificantes, agentes antifúngicos, plaguicidas, fragancias, tintes, abrillantadores ópticos, polímeros de autocalentamiento, colorantes, plastificantes, agentes activos que incluyen: antibióticos, antihelméticos, compuestos
- 20 antiatascamiento, tintes, enzimas, péptidos, esporas bacterianas, hongos, hormonas, herbicidas que incluyen: compuestos de tricloro (triox, ergerol) isotiazolina, y biocidas cloroth. Los plaguicidas incluyen malatión, espectricida, y rotenona. Antibióticos adecuados incluyen albacilina, anforol, amoxicilina, ampicilina, amprol, ariaprima, aureomicina, aziomicina, cloratetraciclina, oxitetraciclina, galimicina, fulvicina, garacina, gentocina, licuamicina, lincomix, nitrofurizona, penicilina, sulfametazina, sulfapiridina, sulfaquinoxalina, sulfatiazol, y sulfamicina. Antihelméticos adecuados incluyen
- 25 ivermectina, vetisulid, triclorofona, tribisen, tramisol, topazona, telmina, furox, diclorovos, antecida, anaprima, acepromazina, tartrato de pirantel, triclofon, fanbentel, bencimidazoles, y oxibencidol. Agentes antiatascamiento adecuados incluyen ergerol, triazina, decanolactona, angelicalactona, galactilona, y compuestos de lactona, aceite de pimienta, sulfato de cobre, isotiazalona, compuestos de organocloro, compuestos de organotina, tetraciclinas. Los portadores se seleccionan de acuerdo a su viscosidad y a la solubilidad del agente activo en el portador. El portador típicamente debe poseer una viscosidad suficientemente baja para llenar el lumen de la microestructura. Alternativamente, se puede usar un precursor de portador de baja viscosidad, y el portador formarse in situ. Por ejemplo, el lumen se puede llenar con un monómero de baja viscosidad, y este monómero posteriormente se puede polimerizar dentro del lumen. Por consiguiente, portadores adecuados incluyen polímeros y monómeros de bajo peso molecular, tales como polisacáridos, poliésteres, poliamidas, nylons, polipéptidos, poliuretanos, polietilenos,
- 35 polipropilenos, cloruro de polivinilo, poliestirenos, polifenoles, polivinil-pirrolidona, alcohol polivinílico, etil-celulosa, goma guar, resina de polivinil-formal, resinas epóxicas solubles en agua, quietol 651/nma/ddsa, aquon/ddsa/nsa, urea-formaldehído, polilisina, quitosano, y acetato de polivinilo y copolímeros y mezclas de los mismos. Adicionalmente, los túbulos inorgánicos incluyen túbulos inorgánicos modificados que contienen una o varias moléculas, uno o varios metales, uno o varios compuestos inorgánicos, uno o varios compuestos organometálicos o de coordinación y
- 40 combinaciones de los mismos introducidos ya sea en la intercapa o dentro de la superficie interna del lumen de una microestructura mineral.

El copolímero de bloque (b) de la presente invención se puede sintetizar como se describe en los documentos de patentes progenitoras. El documento de patente progenitora describe un procedimiento para producir un copolímero de

45 bloque, que comprende hacer reaccionar un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y uno o varios monómeros vinílicos en presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable en un primer paso para formar un producto de reacción, donde el producto de reacción incluye monómero acrílico sin reaccionar residual; y hacer reaccionar en un segundo paso uno o varios monómeros vinílicos con el producto de reacción del primer paso para formar un segundo bloque, donde el segundo bloque incorpora el monómero acrílico sin reaccionar residual. En la

50 presente invención, el primer bloque puede incluir no solamente monómero acrílico que tenga grupos funcionales sino también, más generalmente, monómero vinílico que tenga grupos funcionales. El primer bloque puede tener uno o el otro o ambos de monómero acrílico o monómero vinílico, cada uno con grupos funcionales. Se debe notar que un monómero acrílico es un monómero vinílico, pero ambos términos se usan por razones de claridad.

- 55 El copolímero de bloque (b) de preferencia tiene un primer bloque de un copolímero aleatorio con una longitud total entre 1 y 720 unidades monoméricas y un segundo bloque que incorpora monómeros residuales sobrantes de la polimerización del primer bloque y uno o varios monómeros adicionales, donde el segundo bloque tiene una longitud de entre 100 y 2000 unidades monoméricas. Los grupos funcionales contenidos en el vinilo funcional (-C=C-) o monómeros acrílicos funcionales (C=C-CO-) incluyen, sin restricción, epoxi, ácido, anhídrido, amina, amida y grupos hidroxilo. Los

monómeros vinílicos funcionales preferidos son monómeros vinílicos aromáticos funcionales. Los monómeros acrílicos preferidos que tienen grupos funcionales incluyen metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido maleico, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y metacrilato de 2-dietilaminoetilo.

5 Ejemplos de monómeros vinílicos contenidos en el copolímero de bloque son estireno, estirenos sustituidos, etileno, isopreno, isobutileno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, acrilatos sustituidos con alquilo, acrilatos sustituidos con arilo, metacrilatos sustituidos con alquilo, metacrilatos sustituidos con arilo, acrilonitrilo, anhídrido maleico, acrilonitrilo, maleimidas sustituidas N-aromáticas, maleimidas sustituidas con N-alquilo, ácido acrílico, metacrilato de metilo, y metacrilato de 2-hidroxietilo.

10

En una modalidad, el monómero acrílico funcional es metacrilato de glicidilo, y el monómero vinílico es estireno. En una modalidad, el monómero acrílico funcional es ácido acrílico, y el monómero vinílico es estireno.

15 El polímero de matriz termoplástica puede ser cualquier termoplástico adecuado para operaciones de moldeo o extrusión donde se desean como propiedades del desempeño luminosidad, rigidez, y dureza. Ejemplos no restrictivos de tales polímeros son poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros estirénicos, policarbonatos, haluros de polivinilo y combinaciones de los mismos.

20 De preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El extrusor debe ser capaz de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2,000 rpm. El perfil de temperatura del barril número dos al troquel debe oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 270°C y de preferencia de aproximadamente 200°C. Los nanocompuestos se pueden pulverizar o pelletizar para su uso posterior.

25 Los expertos en la técnica de la preparación de compuestos poliméricos reconocen la necesidad de añadir componentes opcionales a una formulación de compuesto inorgánico. Tales ingredientes opcionales en la presente invención incluyen colorantes (tintes o pigmentos), agentes de nucleación o nucleadores, agentes de soplado, modificadores del impacto, extensores de cadena, agentes antiestática, activadores que disminuyan la temperatura de activación del agente de soplado, surfactantes, plastificantes, estabilizantes, retardadores de la flama, absorbedores de UV, carga, fragancias, auxiliares de liberación del molde, auxiliares del procesamiento, biocidas, aditivos antiestática, agentes antimicrobianos, lubricantes y combinaciones de los mismos.

Compuesto poliméricos termoestable

35 En otra modalidad, la presente invención proporciona un método para preparar compuestos de polímero/túbulos inorgánicos mediante la incorporación de:

- a) túbulos inorgánicos,
- b) un copolímero de bloque con una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un acrílico funcionalizado o monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del acrílico funcionalizado o monómero vinílico funcionalizado del primer bloque; y
- 40 c) uno o varios componentes que se pueden polimerizar para producir una matriz termoestable.

45 Los inventores han descubierto de manera inesperada que para mejorar la interacción entre los túbulos inorgánicos y la matriz termoestable, es preferible mezclar los túbulos inorgánicos con un copolímero de bloque funcionalizado. Esta mezcla mejora la interacción entre las porciones químicas de túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque.

En una modalidad, los túbulos inorgánicos (a) y el copolímero de bloque (b) se mezclan en una proporción entre los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque de entre 10,000:4 y 1:100, de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y más preferentemente entre 1,000:2 y 1:1.

50

Los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se pueden mezclar al ponerlos en solución o al mezclar fundido el copolímero de bloque con los túbulos inorgánicos. Si los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se disuelven o se dispersan en un solvente, el solvente se puede seleccionar entre el grupo que consiste de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzeno, acetoneitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroformo, disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoexietanol, éter, tetracloruro de carbono, n-hexano y combinaciones de los mismos. La solución o dispersión se debe agitar, y se debe calentar, si es necesario. El solvente se debe evaporar o desvolatilizar para producir un concentrado compuesto. Si los túbulos inorgánicos del copolímero de bloque se mezclan fundidos para formar un concentrado compuesto, de preferencia el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El extrusor

debe tener la capacidad de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2,000 rpm. El perfil de temperatura del barril número dos al troquel debe oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 300°C, típicamente entre 180°C hasta aproximadamente 300°C, de preferencia entre 180°C y 250°C y más preferentemente entre 190°C y 220°C. El concentrado
5 compuesto se puede pulverizar o pelletizar para su uso posterior.

En una modalidad, los túbulos inorgánicos (a) el copolímero de bloque (b) y uno o varios componentes diferentes se pueden polimerizar para hacer que las matrices termoestable (c) se mezclen en volumen o en solución. La proporción entre los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque está entre 10,000:4 y 1:100 de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y
10 más preferentemente entre 1,000:2 y 1:1. La cantidad de túbulos inorgánicos con respecto a la cantidad total de monómeros agregados está entre 0.05% y 80%, de preferencia entre 0.5% y 60% y más preferentemente entre 0.5% y 45% en peso.

En una modalidad, la proporción entre los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque está entre 1,000:2 y 1:1, y la cantidad de túbulos inorgánicos con respecto a la cantidad total de monómeros agregados está entre 0.5% y 40%, de preferencia entre 3% y 30% en peso.

En una modalidad, la composición del compuesto termoestable/túbulos inorgánicos tiene túbulos inorgánicos entre 3% en peso hasta 30% en peso, copolímero de bloque entre 0.003% en peso hasta 33% en peso y una cantidad de componentes que se pueden polimerizar para producir una matriz termoestable entre 34% en peso y 97% en peso.
20

En otra modalidad, la composición del compuesto termoestable/túbulos inorgánicos tiene un contenido de túbulos inorgánicos entre 3% en peso hasta 15% en peso, un contenido de copolímero de bloque entre 0.003% en peso hasta 30% en peso y una cantidad de componentes que se pueden polimerizar para producir una matriz termoestable entre
25 55% en peso y 97% en peso.

Los compuestos termoestable/túbulos inorgánicos pueden incluir opcionalmente aditivos adicionales, cargas adicionales y combinaciones de los mismos. Las cargas incluyen, sin restricción, óxidos metálicos tales como óxido de hierro y de níquel, no metales tales como fibra de carbono, silicatos, aluminosilicatos, dióxido de titanio, hojuelas de vidrio, esferas de vidrio, fibras de vidrio, fibras de polímero, otras arcillas tubulares o fibrosas, arcillas inorgánicas, arcillas orgánicas, negro de carbono, nanotubos de carbono, nanocargas, talco, mica y combinaciones de los mismos. Los aditivos incluyen, sin restricción, estabilizantes, retardadores de la flama, antioxidantes, auxiliares del procesamiento, lubricantes, agentes dispersantes, reductores de la viscosidad, pigmentos y combinaciones de los mismos. Los aditivos y cargas se usan en cantidades normales y convencionales, dependiendo del uso final deseado.
35

En una modalidad, la carga adicional es fibra de vidrio. En una modalidad específica, la fibra de vidrio está entre 5% en peso hasta 80% en peso del compuesto de túbulos inorgánicos/termoestable, en una modalidad específica, la fibra de vidrio está entre 10 y 60% en peso y en una modalidad más específica, la fibra de vidrio está entre 40 y 50% en peso del compuesto de resina termoestable.
40

En una modalidad, la composición termoestable/compuesto de túbulos inorgánicos incluye cargas adicionales, aditivos adicionales, uno o varios solventes, uno o varios monómeros, uno o varios catalizadores, y uno o varios aceleradores. En una modalidad más específica, la composición termoestable/compuesto de túbulos inorgánicos incluye túbulos inorgánicos entre 3% en peso y 15% en peso, copolímeros de bloque entre 0.001% en peso y 30% en peso,
45 componentes que se pueden polimerizar para hacer a una matriz termoendurecible entre 55% en peso y 97% en peso. La proporción entre los túbulos inorgánicos/resina termoestable/copolímero de bloque y cargas adicionales está entre 100:30 y 100:65.

En una modalidad más específica, la resina es resina isoftálica entre 60 y 80% en peso, el monómero adicional es estireno entre 0.5 y 15% en peso, las cargas adicionales están entre 5 y 40% en peso, los túbulos inorgánicos están entre 0.5 y 15% en peso, y los iniciadores entre 0.01% hasta 5% en peso. El producto se cura utilizando radiación UV en una modalidad, pero puede ser adecuada una curación térmica.

En otra modalidad, los túbulos inorgánicos (a) y el copolímero de bloque (b) se mezclan en una proporción entre
55 10,000:4 y 1:100, de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y más preferentemente entre 1,000:2 y 1:1. Los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se pueden mezclar al ponerlos en solución o mediante la mezcla fundida del copolímero de bloque con los túbulos inorgánicos. Si los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se disuelven o se dispersan en un solvente, el solvente se puede seleccionar entre el grupo que consiste de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido

fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzeno, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroformo, disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoexietanol, éter, tetracloruro de carbono, n-hexano y combinaciones de los mismos. La solución o dispersión se deben agitar, y se deben calentar, si es necesario. El solvente se debe evaporar o desvolatilizar para producir un concentrado compuesto. Si los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque se mezclan fundidos para formar un concentrado del compuesto, el equipo de mezclado es de preferencia un extrusor de tornillos gemelos cogiratorio. El extrusor debe tener la capacidad de manejar velocidades que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2,000 rpm. El perfil de temperatura del barril número dos al troquel debe oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 270°C y de preferencia de aproximadamente 200°C. El concentrado de compuesto se puede pulverizar o pelletizar y luego mezclarse con uno o varios componentes diferentes que se pueden polimerizar para hacer las matrices termoestable (c). La proporción entre los túbulos inorgánicos y el copolímero de bloque está entre 10,000:4 y 1:100, de preferencia entre 1,000:1 y 1:5 y más preferentemente 1,000:2 y 1:1. La cantidad de túbulos inorgánicos respecto a la cantidad total de monómeros agregados está entre 0.05% y 80%, de preferencia entre 0.5% y 60% y más preferentemente entre 0.5% y 45%.

15 En una modalidad, la composición del compuesto termoestable/túbulos inorgánicos tiene túbulos inorgánicos entre 3% en peso hasta 30% en peso, copolímero de bloque entre 0.001% en peso hasta 60% en peso y una cantidad de componentes que se pueden polimerizar para hacer una matriz termoestable entre 10% en peso y 97% en peso.

20 En otra modalidad, la composición del compuesto termoestable/túbulos inorgánicos es un contenido de túbulos inorgánicos entre 3% en peso hasta 15% en peso, un contenido de copolímero de bloque entre 0.003% hasta 17% en peso hasta 30% en peso y una cantidad de componentes que pueden polimerizarse para hacer una matriz termoestable entre 68% en peso y 97% en peso.

25 Los compuestos termoestable/túbulos inorgánicos pueden incluir opcionalmente aditivos adicionales, cargas adicionales y combinaciones de los mismos. Las cargas incluyen, sin restricción, óxidos metálicos tales como óxido de hierro y de níquel, no metales tales como fibra de carbono, silicatos, aluminosilicatos, dióxido de titanio, hojuelas de vidrio, esferas de vidrio, fibras de vidrio, fibras de polímero, otras arcillas ubulares o fibrosas, arcillas inorgánicas, arcillas orgánicas, negro de carbono, nanotubos de carbono, nanocargas, talco, mica y combinaciones de los mismos. Los aditivos y cargas se usan en cantidades normales y convencionales, dependiendo del uso final deseado.

30 En una modalidad, la carga adicional es fibra de vidrio. En una modalidad específica, la fibra de vidrio está entre 5% en peso hasta 80% en peso del compuesto de túbulos inorgánicos/termoendurecimiento, en una modalidad más específica la fibra de vidrio está entre 10 y 60% en peso y en una modalidad más específica la fibra de vidrio está entre 40 y 50% en peso del compuesto de resina termoestable.

35 En una modalidad, la composición termoestable/compuesto de túbulos inorgánicos incluye cargas adicionales, uno o varios solventes, uno o varios monómeros, uno o varios catalizadores, y uno o varios aceleradores. En una modalidad más específica la composición termoestable/compuesto de túbulos inorgánicos incluye túbulos inorgánicos entre 3% en peso y 15% en peso, copolímeros de bloque entre 0.001% en peso y 30% en peso, componentes que se pueden polimerizar para hacer una matriz termoestable entre 55% en peso y 97% en peso. La proporción entre los túbulos inorgánicos/resina termoestable/copolímero de bloque y cargas adicionales está entre 100:30 y 100:65.

45 En una modalidad más específica, la resina es resina isoftálica entre 60 y 80% en peso, el monómero adicional es estireno entre 0.5 y 15% en peso, las cargas adicionales están entre 5 y 40% en peso, los túbulos inorgánicos están entre 0.5 y 15% en peso, y los iniciadores entre 0.01% hasta 5% en peso. El producto se cura de preferencia usando radiación UV o calor.

50 Las matrices termoestable incluyen sin restricción resinas isoftálicas, resinas epóxicas, poliéster insaturado, resinas de epoxi-poliéster, resinas tereftálicas, resinas de poliuretano, poliésteres, híbridos de epoxi/poliéster, melamina, siliconas, polímeros acrílicos, uretanos, resinas fenólicas, resinas de poliamida, resinas alquídicas, resinas de furano, resinas de urea, resinas de anilina, y combinaciones de los mismos. La polimerización de componentes que se pueden polimerizar para hacer una matriz termoestable se lleva a cabo de varias maneras, dependiendo del tipo de monómero seleccionado.

55 Los túbulos inorgánicos incluyen túbulos inorgánicos modificados que contienen una o varias moléculas introducidas ya sea en la intercapa o en la superficie interna del lumen de una microestructura mineral. Ejemplos de tales moléculas y/o modificaciones se describieron anteriormente.

El copolímero de bloque (b) de la presente invención se puede sintetizar como se describe en los documentos de

patente progenitora. El documento de patente progenitora describe un procedimiento para producir un copolímero de bloque, que comprende hacer reaccionar un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y uno o varios monómeros vinílicos en presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable en un primer paso para formar un producto de reacción, donde el producto de reacción incluye monómero acrílico sin reaccionar residual; y hacer reaccionar en un segundo paso uno o varios monómeros vinílicos con el producto de reacción del primer paso para formar un segundo bloque, donde el segundo bloque incorpora el monómero acrílico sin reaccionar residual. En la presente invención, el primer bloque puede incluir no solamente monómero acrílico que tenga grupos funcionales sino también, más generalmente, monómero vinílico que tenga grupos funcionales. El primer bloque puede tener uno o el otro o ambos de monómero acrílico o monómero vinílico, cada uno con grupos funcionales. Se aprecia que un monómero acrílico es un monómero vinílico, pero ambos términos se usan por razones de claridad.

El copolímero de bloque (b) de preferencia tiene un primer bloque de un copolímero aleatorio con una longitud total entre 1 y 720 unidades monoméricas y un segundo bloque que incorpora monómeros residuales sobrantes de la polimerización del primer bloque y uno o varios monómeros adicionales, donde el segundo bloque tiene una longitud entre 100 y 2000 unidades monoméricas. Los grupos funcionales contenidos en el vinilo funcional (-C=C) o monómeros acrílicos funcionales (C=C-CO-) incluyen, sin restricción, epoxi, ácido, anhídrido, amina, amida y grupos hidroxilo. Los monómeros vinílicos funcionales preferidos son monómeros vinílicos aromáticos funcionales. Los monómeros acrílicos preferidos que tienen grupos funcionales incluyen metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido maleico, metacrilato de 2-dimetilaminoetilo y metacrilato de 2-dietilaminoetilo.

Ejemplos de monómeros vinílicos contenidos en el copolímero de bloque son estireno, estireno sustituidos, etileno, isopreno, isobutileno, butadieno, acrilatos, metacrilatos, acrilatos sustituidos con alquilo, acrilatos sustituidos con arilo, metacrilatos sustituidos con alquilo metacrilatos sustituidos con arilo, acilonitrilo, anhídrido maleico, acilonitrilo, maleimidas sustituidas N-aromáticas, maleimidas sustituidas con N-alquilo, ácido acrílico, metacrilato de metilo, y metacrilato de 2-hidroxietilo.

En una modalidad, el monómero acrílico funcional es un monómero que contiene amina, y el monómero vinílico es estireno. En otra modalidad, el monómero acrílico funcional es ácido acrílico, y el monómero vinílico es estireno. En una modalidad, el monómero acrílico funcional es un monómero que contiene amina, y el monómero vinílico es estireno sustituido. En otra modalidad, el monómero acrílico funcional es un monómero que contiene amina, y el monómero vinílico es metacrilato de glicidilo. En otra modalidad, el monómero acrílico funcional es un monómero que contiene amina y el monómero vinílico es un acrilato o metacrilato sustituido con alquilo. En otra modalidad, la haloisita se modifica para administrar tres o más agentes activos en secuencia.

35 Copolímero de bloque Anfífilico

Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la modificación de túbulos inorgánicos al poner en contacto túbulos inorgánicos, un copolímero de bloque que tiene una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado o de vinilo funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado o de vinilo funcionalizado del primer bloque.

El copolímero de bloque de la presente invención se puede formar con un bloque que sea hidrofílico, que contenga algún grado de polaridad para que sea miscible con el procedimiento acuoso para purificar los túbulos inorgánicos, y otro bloque que sea compatible o miscible con la matriz polimérica con la cual se mezclarán los túbulos inorgánicos. Considerando que el uso de túbulos inorgánicos como modificadores de polímeros es muy reciente, y que algunas patentes reclaman que éstos pueden modificar polímeros mediante la adición directamente de estos a la matriz polimérica, actualmente, los productores de túbulos inorgánicos no incluyen la modificación de los túbulos inorgánicos durante su procedimiento de purificación desde las minas hasta el producto final.

Algunas de las ventajas de usar los copolímeros de bloque de la presente invención para modificar túbulos inorgánicos antes de usarlos como cargas de compuestos poliméricos son:

- 1) En solución, los túbulos inorgánicos tienden a dispersarse, de modo que los monómeros cargados del copolímero de bloque pueden interactuar más eficazmente con cada uno de los túbulos inorgánicos, evitando la formación de agregados de túbulos inorgánicos. La interacción eficaz también se refleja en una baja cantidad de copolímero de bloque extraíble.
- 2) Un bloque de los copolímeros de bloque está diseñado para ser reactivo o miscible con la

matriz polimérica, optimizando la interacción entre los túbulos inorgánicos y la matriz y eliminando el uso de compatibilizadores adicionales.

3) En contraste con los copolímeros dibloque puros, tal Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20060160940, presentada por Muhlebach et al. e incorporada como referencia, la presencia de monómeros funcionales residuales en los copolímeros de bloque de la presente invención ayuda a mejorar la solubilidad del copolímero de bloque en los medios de dispersión. Esto es especialmente importante cuando el medio de dispersión es agua, ya que el bloque miscible o reactivo con la matriz polimérica usualmente contiene monómeros con baja polaridad, la cual no es soluble en agua. La cantidad de monómeros funcionales residuales en el bloque miscible polimérico se puede ajustar para obtener un balance óptimo entre tener un copolímero de bloque soluble en agua y preservar la miscibilidad con la matriz polimérica.

4) Los copolímeros de bloque se pueden incorporar directamente en el procedimiento real de los fabricantes de túbulos inorgánicos, ya que ellos solamente constituyen un paso adicional antes del secado. Éstos se pueden añadir directamente a la pasta de túbulos inorgánicos durante o después de su procedimiento de purificación, o se pueden disolver o dispersar previamente en un medio de dispersión, el cual es de preferencia agua, y luego añadirse a la pasta de túbulos inorgánicos.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la modificación de túbulos inorgánicos al poner en contacto los túbulos inorgánicos y un copolímero de bloque que tenga una composición que incluya un primer bloque, que comprende unidades monoméricas que tienen una carga negativa o monómeros que después del cambio del pH se convierten en cargados negativamente y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos.

En contraste con otras arcillas tales como montmorillonita, los túbulos inorgánicos, tales como haloisita, pueden llevar una carga positiva a pH bajo, permitiendo la interacción con moléculas cargadas negativamente tales como copolímeros de bloque, que pueden mejorar la compatibilidad entre el túbulo y una matriz polimérica.

Con referencia a la solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20060163160, presentada por Weiner et al. e incorporada como referencia, la cual se denomina en la presente como "Weiner" y que se refiere a la purificación de túbulos inorgánicos, en una modalidad de la presente invención, un procedimiento para la separación de una corriente de entrada de una pasta líquida de partículas suspendidas que fluyen hacia un filtro de flujo cruzado en una corriente decantada y una corriente de filtrado, donde las partículas suspendidas comprenden partículas microtubulares, comprenden los pasos de:

a) triturar las partículas suspendidas en la corriente de entrada, con ello se liberan las partículas microtubulares en la corriente de entrada mediante el uso de al menos un primer sonicador para sonicar la corriente de entrada, así se produce una corriente de entrada sonicada;

b) provocar que la corriente de entrada sonicada fluya a lo largo de un medio de filtro del filtro de flujo cruzado, donde

c) la pasta ya sea 1) se entremezcla con el copolímero de bloque cargado de la presente invención, seco o con solvente y la pasta de reacción nuevamente se puede someter a alto corte por uno o varios pases a través del molino u otros instrumentos mencionados ó 2) se mezcla con el copolímero de bloque neutro de la presente invención, seco o con solvente, y luego se puede ajustar el pH de la pasta de reacción; y

d) aplicar energía oscilatoria de alta frecuencia al medio de filtro del filtro de flujo cruzado mientras una porción de la pasta fluya a través del medio del filtro para producir un filtrado, donde la concentración de las partículas microtubulares en el filtrado es mayor a la concentración de las partículas microtubulares en la corriente de entrada sonicada.

En una modalidad, los túbulos inorgánicos se purifican como se describe por Weiner. El procedimiento comienza con el paso de extracción minera de la arcilla en bruto de haloisita. En la condición extraída de la mina, la arcilla de haloisita en bruto comprende plaquitas de haloisita, túbulos de haloisita y otros diversos materiales heterogéneos indeseables, es decir rocas y polvo comprendido de otros minerales. En tales casos como cuando la arcilla extraída de la mina en bruto está comprendida de numerosos objetos sólidos grandes, por ejemplo rocas grandes y/o trozos de arcilla grandes, la arcilla extraída de la mina en bruto puede someterse a un paso de trituración inicial, donde tales estructuras o trozos grandes se trituran en piezas de tamaño más uniforme, más pequeño que después se pueden procesar. En un paso de trituración inicial, el tamaño máximo de los trozos en la arcilla extraída de la mina en bruto se reduce a no más de aproximadamente 2.54 cm (1 pulgada). La trituración inicial, cuando se utiliza, se sigue por trituración/machacado. El objetivo del machacado secundario/terciario es romper la arcilla extraída de la mina y el material extraño arrastrado (rocas/trozos que comprenden otros minerales) hasta un tamaño que sea granular, donde el material extraño se ha fracturado y de este modo es separable de la arcilla de haloisita. También es preferible que el machacamiento secundario/terciario rompa la arcilla extraída de la mina a un tamaño de gránulo que sea de varios órdenes de magnitud

mayores que la dimensión de la longitud de un microtúbulo de haloisita, es decir en el orden de aproximadamente 0.1 pulgada o aproximadamente 2 milímetros.

Después del machacado secundario/terciario está el paso opcional de purificación inicial. En este caso, se realiza una separación donde las partículas que consisten esencialmente de arcilla de haloisita se separan de las partículas que consisten de otros minerales y/u otro material extraño. En una modalidad donde una gran porción del material extraño es de una gravedad específica diferente a las partículas de arcilla de haloisita, el material machacado del machacado secundario/terciario se dispersa en un líquido para formar una pasta. La pasta se puede administrar a través de un hidrociclón, con ello se separa el material extraño de gravedad específica diferente. El hidrociclón también se puede usar para clasificar partículas de la misma gravedad específica pero de diámetro diferente (u otra dimensión característica). Alternativamente, se puede emplear la Separación de Medio Denso (DMS, por sus siglas en inglés), donde la pasta se forma usando un líquido denso tal como una suspensión de partículas de alta gravedad específica. La pasta luego se puede procesar en un separador centrífugo. El líquido que se usa como un medio para fluidizar las partículas sólidas en la pasta también puede servir como un solvente que disuelve el material extraño soluble indeseable, así se lava tal material de al menos las regiones exteriores de los granulos y los finos de la arcilla de haloisita. Por razones ambientales, el líquido suspendido preferido es un medio acuoso, por ejemplo agua. No obstante, el medio acuoso puede hacerse ácido o básico para lixiviar impurezas inorgánicas en trazas que son más solubles en un medio acuoso no neutro. En una modalidad, la pasta se hace básica con una concentración de hidróxido de sodio 0.5 molar a 60 grados centígrados durante 8 horas, para disolver cualquier alofano (un precursor amorfo natural para la haloisita tubular). Sin embargo, tal procedimiento puede no ser preferible, ya que existe un inconveniente porque tal procedimiento puede ser nocivo para los túbulos de haloisita.

Después del paso de purificación inicial, la pasta a) se entremezcla con el copolímero de bloque cargado de la presente invención seco o con solvente, o b) se mezcla con el copolímero de bloque neutro de la presente invención, seco o con solvente y luego se puede ajustar el pH de la pasta de reacción. Enseguida, existe un paso de trituración final para romper los granulos de arcilla de haloisita aglomerada y los finos en microtúbulos y plaquitas de haloisita individuales disociados. Hay muchos métodos muy conocidos en el procesamiento de minerales para la reducción de tamaño adicional de los granulos en el orden de 2.5 milímetros (0.1 pulgada) de diámetro hasta tamaños de partícula del orden de micras. Este procedimiento generalmente se conoce en la industria del procesamiento de minerales como molienda, y se puede realizar usando equipo que tamboree el material de partida mineral conjuntamente con medios de molienda en un recipiente giratorio, o corte el material entre dos superficies forzadas conjuntamente y moviéndose en direcciones opuestas. Como es el caso para el equipo de machacado, existen muchos fabricantes de aparatos de machacado capaces de machacar volúmenes de material de partida mineral en el orden de muchas toneladas. Los fabricantes también proporcionan planta piloto y aparatos de laboratorio para el procesamiento de volúmenes de material de aproximadamente 4.54 kg (10 libras) hasta aproximadamente una tonelada. También existen muchos molinos de bolas de pequeña escala y frotadores para moler partículas finas de pigmentos para las formulaciones de pinturas, recubrimientos fotoconductores, y similares.

En otra modalidad, una pasta de túbulos inorgánicos obtenida antes del último paso de centrifugación o evaporación del procedimiento de aislamiento y purificación, a) se entremezcla con el copolímero de bloque cargado de la presente invención, seco o con solvente y la pasta de reacción nuevamente se puede someter a agitación o b) se mezcla con el copolímero de bloque neutro de la presente invención, seco o con solvente, y luego se puede ajustar el pH de la pasta de reacción. En una modalidad más específica, el pH se ajusta usando trifosfato de sodio entre 0.25 y 5% en peso. En una modalidad más específica, el pH está entre 6 y 10.

Una modalidad del copolímero de bloque es un copolímero de bloque con una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o de vinilo funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o de vinilo funcionalizado del primer bloque, y el monómero acrílico funcionalizado y/o de vinilo funcionalizado es catiónico o después del cambio de pH se puede cargar positivamente.

Otra modalidad del copolímero de bloque es un copolímero de bloque con una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o de vinilo funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o de vinilo funcionalizado del primer bloque, y el monómero acrílico funcionalizado y/o de vinilo funcionalizado es aniónico o después del cambio de pH se puede cargar negativamente.

Otra modalidad del copolímero de bloque tiene una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas que tienen una carga negativa, o monómeros que después del cambio del pH se vuelven cargadas negativamente, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos. Los polímeros se pueden sintetizar siguiendo un procedimiento similar a uno descrito en la publicación de solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20060160940, pero incluyendo monómeros que llevan una carga negativa o que después del cambio de pH pueden llevar una carga negativa, en vez de usar monómeros catiónicos.

En otra modalidad, el pH de una pasta de túbulo inorgánico obtenida antes del último paso de centrifugación o evaporación del procedimiento de aislamiento y purificación se ajusta entre 6 y 10 y luego se entremezcla con a) el copolímero de bloque cargado seco de la presente invención y la pasta de reacción nuevamente se puede someter a agitación o b) una solución del copolímero de bloque cargado, preparada previamente disolviendo el copolímero de bloque neutro en agua y agregando un ácido o base para obtener una carga positiva o una negativa en el copolímero de bloque, y la pasta de reacción nuevamente se puede someter a agitación.

En una modalidad más específica, la temperatura de este paso del procedimiento está entre 20°C y 90°C, de preferencia entre 30°C y 80°C y más preferentemente entre 30°C y 70°C.

En una modalidad preferida, los monómeros acrílicos funcionales o vinílicos funcionales de copolímero de bloque son monómeros que se pueden polimerizar usando polimerización controlada por radicales, que contiene monómeros cargados positivamente o monómeros que después del cambio del pH se convierten en cargados positivamente. Ejemplos de grupos funcionales contenidos en los monómeros acrílicos funcionales o vinílicos funcionales incluyen amonio, alquil-amonio, aril-amonio (-N+R(3-n-m)ArmHn donde (n+m)≤3), aril- y alquil-fosfonio (-P+R(3-n-m)ArmHn donde (n+m)≤3), aril- y alquil-sulfonio (-S+R(2-n-m)ArmHn donde (n+m)≤2), amonio sustituido (-N+X1X2X3) fosfonio (-P+X1X2X3), o sulfonio (-S+X1X2), donde X1, X2 y X3 cada uno es individualmente H o un grupo C1-C20 seleccionado entre alquilo, arilo, perfluoroalquilo, arilalquilo, alquilarilo y cualquiera de estos sustituidos con uno o varios átomos de oxígeno, (-N+X1X2X3) fosfonio (-P+X1X2X3), o sulfonio (-s+X1X2), donde X1, X2 y X3 cada uno es individualmente H o un grupo de C-C20 seleccionado entre alquilo, arilo, perfluoroalquilo, arilalquilo, alquilarilo y cualquiera de estos sustituidos con uno o varios átomos de oxígeno, nitrógeno, cloro, flúor, bromo, yodo, azufre y fósforo. El término "alquilo" se refiere a sustituyentes de hidrocarburo saturados lineales o ramificados que tienen desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono, o de preferencia, de uno aproximadamente 12 átomos de carbono. Los sustituyentes de alquilo por sí mismos se pueden sustituir con uno o varios sustituyentes tales como alcoxi, hidroxilo, amino, halo, nitro, acilo, ciano, carboxi, y tioalquilo, por ejemplo. El término "arilo" se refiere a un sistema aromático carbocíclico que contiene uno o varios anillos que se pueden acoplar conjuntamente de una manera pendiente o se pueden fusionar, tales como fenilo, naftilo, indano. Los sustituyentes de arilo también se pueden sustituir con uno o varios sustituyentes tales como alquilo, haloalquilo, alcoxi, hidroxilo, amino, halo, nitro, alquilamino, acilo, ciano, carboxi, tioalquilo, y alcocarbonilo. Otras porciones de amonio cuaternario incluyen, sin restricción, imidazolio, triazolio y derivados sustituidos de los mismos. La sustitución del grupo imidazolio o triazolio puede ser con cualquiera de una variedad de grupos alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, y/o la sustitución puede ser en la forma de uno o varios anillos fusionados. Otros grupos fosfonio incluyen de 1 a 4 sustituyentes arilo.

En una modalidad preferida, el copolímero de bloque contiene monómeros que se pueden polimerizar usando polimerización controlada por radicales que contienen monómeros cargados negativamente o monómeros que después del cambio del pH se pueden convertir en cargados negativamente. Los ejemplos de monómeros incluyen, sin restricción, monómeros que poseen ácidos de Lewis, ácidos de Brønsted tales como carboxilo, sulfato, sulfonato, ácido sulfónico, ácidos carboxílicos, hidroxilo, mercapto o tiol, y cualquier hidrógeno ácido tales como hidrógenos alfa-carboxilo. En una modalidad, el segundo bloque del copolímero de bloque comprende monómeros vinílicos que también llevan grupos funcionales. Ejemplos no restrictivos de grupos funcionales son ácido, hidroxilo, epoxi y amino.

El copolímero de bloque hidrofílico de la presente invención se puede sintetizar como se describe en el documento de patente progenitora, usando una de las técnicas de polimerización controlada por radicales. En una modalidad preferida de la presente invención, los copolímeros de bloque hidrofílicos se sintetizan usando una reacción de adición reversible-transferencia de fragmentación (RAFT, por sus siglas en inglés), que comprende hacer reaccionar un monómero acrílico que tiene grupos funcionales y uno o varios monómeros vinílicos en presencia de un iniciador de radicales libres y un agente de RAFT en un primer paso para formar un producto de reacción, donde el producto de reacción incluye monómero acrílico sin reaccionar residual; y hacer reaccionar en un segundo paso uno o varios monómeros vinílicos con el producto de reacción del primer paso para formar un segundo bloque, donde el segundo bloque incorpora el monómero acrílico sin reaccionar residual. En una modalidad más específica, el agente de RAFT usado para sintetizar los copolímeros de bloque hidrofílicos es tritocarbonato de dibencilo. En la presente invención, el primer bloque puede incluir no solamente monómero acrílico que tenga grupos funcionales sino también, más generalmente, monómero

vinílico que tenga grupos funcionales. El primer bloque puede tener uno o el otro o ambos del monómero acrílico o el monómero vinílico, cada uno con grupos funcionales. Se aprecia que un monómero acrílico es un monómero vinílico, pero ambos términos se usan por razones de claridad.

- 5 Los polímeros también se pueden sintetizar siguiendo un procedimiento similar al descrito en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20060160940, pero incluyendo monómeros que lleven una carga negativa o que después del cambio del pH puedan llevar una carga negativa, en vez de usar monómeros catiónicos.

10 Los túbulos inorgánicos incluyen arcillas de origen natural tales como imogolita, cilindrita, boulange-rita, haloisita, arcillas tubulares sintéticas y mezclas de las mismas. Los túbulos inorgánicos también son conocidos como microtúbulos, microtubos, nanotúbulos o nanotubos.

La pasta de túbulos inorgánicos se puede tratar previamente en la superficie interna del lumen de una estructura mineral. Ejemplos de tales moléculas y/o modificación se describieron anteriormente.

- 15 Un procedimiento para modificar los túbulos inorgánicos incluye dos pasos: 1) la adición del copolímero bloque neutro a los túbulos inorgánicos dispersos en un medio de dispersión, y 2) modificación del pH.

20 En una modalidad, el primero y el segundo pasos se llevan a cabo con agitación. Las velocidades de agitación están entre 10 y 1000 rpm, de preferencia entre 100 y 800 rpm. En una modalidad específica se pueden añadir otras especies catiónicas en el paso 1. En otra modalidad específica, el copolímero de bloque neutro del primer paso se suspende, se disuelve o se dispersa en un medio de dispersión antes de añadirlo a los túbulos inorgánicos.

25 En este procedimiento, los monómeros acrílicos funcionales o de vinilo de copolímeros de bloque se agregan en su forma neutra, por ejemplo, aminas. Después de que se agrega el copolímero de bloque al mineral de arcilla disperso en un medio de dispersión, el pH se modifica.

30 En una modalidad específica, el pH está entre 1 y 3, para protonar los grupos funcionales y obtener especies catiónicas. En el caso de las aminas, un cambio para bajar el pH produce iones amonio. El pH se puede modificar usando cualquier ácido que sea soluble en el medio de dispersión y que tenga un valor pKa adecuado para bajar el pH suficientemente para protonar los grupos funcionales del copolímero de bloque. Se puede usar un ácido mineral fuerte tal como ácido clorhídrico.

35 Otro procedimiento para modificar los túbulos inorgánicos comprende la adición de un copolímero de bloque cargado, seco o con solvente a los túbulos inorgánicos dispersos en un medio de dispersión. En una modalidad, el copolímero de bloque cargado se agrega al túbulo inorgánico con agitación. Las velocidades de agitación están entre 10 y 1000 rpm, de preferencia entre 100 y 800 rpm. En una modalidad más específica, los túbulos inorgánicos se dispersan en un medio de dispersión donde el pH del medio está entre 6 y 10.

40 El copolímero de bloque cargado se puede obtener mediante la protonación de una solución o suspensión del copolímero de bloque neutro en un medio de dispersión. El copolímero de bloque se puede protonar al bajar el pH del medio de dispersión, usando una molécula ácida. El ácido es de preferencia un ácido mineral fuerte. El copolímero de bloque cargado se puede aislar del medio de dispersión mediante la evaporación del medio de dispersión o bien se puede usar directamente para modificar el mineral de arcilla disperso en un medio de dispersión.

45 El copolímero de bloque cargado se puede obtener mediante la desprotonación de una solución o suspensión del copolímero de bloque neutro en un medio de dispersión. El copolímero de bloque se puede desprotonar al bajar el pH del medio de dispersión, usando una molécula básica. La base es de preferencia una base fuerte. El copolímero de bloque cargado se puede aislar del medio de dispersión mediante la evaporación del medio de dispersión o bien usarse directamente para modificar el mineral de arcilla disperso en un medio de dispersión.

50 El medio de dispersión preferido es uno que dispersa el mineral de arcilla uniformemente y presenta buena miscibilidad con el copolímero de bloque. Ejemplos del medio de dispersión incluyen agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzono, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroformo, disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoexietanol, éter, tetracloruro de carbono, y n-hexano, solos o en combinación entre sí.

Las especies catiónicas adicionales son cationes orgánicos o inorgánicos tales como iones amonio sustituidos, por ejemplo ión de octadecil-dimetil-amonio ión de dodecilamónio u otro ión mono-o di-alquilamónio de 8 a 18 átomos de

carbono o donde la sustitución es por $-R-COOH$ donde R denota un grupo alqueno que contiene fenileno, vinileno, ramificación y/o otros enlaces, por ejemplo, ión ácido 12-aminododecanoico, o iones organofosfonio, por ejemplo, ión alquilfosfonio de 8 a 18 átomos de carbono o iones organosulfonio, por ejemplo, iones de alquilsulfonio de 8 a 18 átomos de carbono. También se pueden incorporar cationes inorgánicas como especies catiónicas adicionales. Ejemplos de cationes inorgánicas incluyen, sin restricción, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $PO(OCH_3)_3$, $PO(OC_2H_5)_3$, $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$. Considerando la cantidad total de cargas positivas provistas por las especies catiónicas y el copolímero de bloque como el 100%, al menos aproximadamente el 50% de las cargas positivas se proporcionan por el copolímero de bloque, de preferencia al menos aproximadamente 70% de las cargas positivas se proporcionan por el copolímero de bloque y más preferentemente, al menos 80% de las cargas positivas se proporcionan por el copolímero de bloque.

Después de que los túbulos inorgánicos sean tratados con el copolímero de bloque de la presente invención, el material se puede usar ya sea directamente o también se puede usar después de que el medio de dispersión se haya eliminado parcialmente o completamente por métodos conocidos en la técnica que incluyen, sin restricción filtración, filtración a vacío, separación por centrifuga, decantación, evaporación y sus combinaciones.

Los túbulos inorgánicos modificados por el copolímero de bloque se pueden tratar en un segundo paso en la superficie interna del lumen de la microestructura mineral. Ejemplos de tales moléculas y/o modificación se describieron anteriormente.

Los túbulos inorgánicos modificados por el copolímero de bloque se pueden mezclar directamente con un polímero termoplástico fundido para formar compuestos poliméricos. Alternativamente, los túbulos modificados por el copolímero de bloque se pueden mezclar con uno o varios monómeros, uno o varios componentes que se pueden polimerizar para hacer a una matriz termoestable y opcionalmente uno o varios solventes para formar compuestos poliméricos. Alternativamente, los túbulos modificados por el copolímero de bloque se pueden mezclar con uno o varios monómeros y uno o varios componentes se pueden polimerizar después para formar oligómeros o polímeros termoendurecidos o termoplásticos.

Ejemplos de polímeros termoplásticos incluyen, sin restricción, homopolímeros hidrogenados o parcialmente hidrogenados, y polímeros aleatorios, ahusados, o en bloque (copolímeros, que incluyen terpolímeros, tetrapolímeros, etc.) de dienos conjugados y/o compuestos aromáticos de monovinilo. Los dienos conjugados incluyen isopreno, butadieno, 2,3-dimetilbutadieno y/o mezclas de los mismos. Los compuestos aromáticos de monovinilo incluyen cualquiera de los siguientes y mezclas de los mismos: compuestos monoaromáticos de monovinilo, tales como estireno o estirenos alquilados sustituidos en los átomos de carbono alfa del estireno, tales como alfa-metilestireno, o en los carbonos del anillo, tales como o-, m-, p-metilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, isobutilestireno, ter-butilestireno (por ejemplo, p-terbutilestireno). También se incluyen los vinilxilenos, metiletil-estirenos, y etilvinilestirenos. Los ejemplos específicos incluyen polímeros aleatorios de butadieno y/o isopreno y polímeros de isopreno y/o butadieno y estireno, copolímeros de acrilonitrilo-estireno-butadieno, y también polímeros estereoespecíficos tales como poliestireno sindiotáctico.

Los copolímeros de bloque termoplásticos típicos incluyen poliestireno-poliisopreno, poliestireno-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-etileno-butileno-poliestireno, polivinil-ciclohexan-poliisopreno hidrogenado, y polivinil-ciclohexan-polibutadieno hidrogenado. Los polímeros ahusados incluyen aquellos de los monómeros previos preparados por los métodos conocidos en la técnica. Otros polímeros no estirénicos miscibles o compatibles con el segundo bloque del copolímero incluyen, sin restricción, éter de polifenileno (PPE), éter de polivinilmetilo y policarbonato de tetrametilo, metacrilato de metilo, acrilatos sustituidos con alquilo, metacrilatos sustituidos con alquilo y sus copolímeros con estireno, cloruro de vinilo, y cloruro de vinilideno. Éste también comprende poliolefinas, donde el término poliolefina se define como un polímero, la mayoría de cuyos monómeros son olefinas y puede ser polietileno, polipropileno o copolímeros de etileno y cualquiera de propileno o acetato de vinilo. También comprende termoplásticos creados por ingeniería tales como policarbonatos alifáticos y aromáticos (tal como policarbonato de bisfenol A), poliésteres (tales como poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno)), poliamidas (por ejemplo, nylons, tales como nylon-6(policaprolactama), nylon-66 (polihexametilen-adipamida)), nylon-11, nylon-12, nylon-46, nylon-7 o nylon-8), poliimidaz, poliactal, éter de polifenileno o mezclas de los mismos, poliamida, sulfuros de polifenileno, polisulfonas, sulfonas de poliéter, polímeros de vinilideno (por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno) y poli(cloruro de vinilideno)), fluoropolímeros (por ejemplo, politetrafluoroetileno y policlorotrifluoroetileno), polisiloxanos (por ejemplo, polidimetilsiloxanos). Todos estos termoplásticos creados por ingeniería se preparan de acuerdo con los procedimientos comerciales muy conocidos. La referencia a tales procedimientos se puede encontrar en las publicaciones técnicas tales como Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley y Sons, 1988, bajo el encabezado del tema polímero termoplástico creado por ingeniería respectiva.

Ejemplos de matrices termoestable incluyen, sin restricción, resinas isoftálicas, resinas epóxicas, poliéster insaturado, resinas de epoxi-poliéster, resinas tereftálicas, resinas de poliuretano, poliésteres, híbridos de epoxi/poliéster, melamina, silicona, polímeros acrílicos, uretanos, resinas fenólicas, resinas de poliamida, resinas alquídicas, resinas de furano, resinas de urea, resinas de anilina. La polimerización de los componentes que pueden polimerizarse para producir una matriz termoestable se lleva a cabo de diversas maneras, dependiendo del tipo de monómero seleccionado. Además, este paso permite el uso de varios solventes, catalizadores y aceleradores para la polimerización.

Ejemplos de monómeros que se pueden polimerizar para producir matrices termoplásticas incluyen monómeros de etileno, propileno, butadieno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico t-butilacrilamida, acrilonitrilo, norbornadieno, N-vinilcarbazol, vinilpiridina, N-vinil-2-pirrolidona, 1-buteno, isobuteno, vinilideno, cianuro, 4-metilpentan-1, acetato de vinilo, éter vinilisobutílico, metil-vinil-cetona, fenil-vinil-cetona, sulfuro de fenil-vinilo y acroleína. Ejemplos del monómero de resina de fluoroetileno incluyen tetrafluoroetileno y clorotrifluoroetileno.

La polimerización de los monómeros se lleva a cabo de diversas maneras, dependiendo del tipo de monómero seleccionado. Además, este paso permite el uso de varios solventes, catalizadores y aceleradores para la polimerización. Los monómeros se pueden o no hacer reaccionar con el segundo bloque del copolímero de bloque, dependiendo de la composición del segundo bloque y de la presencia de monómeros funcionales adicionales en el segundo bloque.

Cada uno de los compuestos termoendurecimiento/túbulos inorgánicos y compuestos de termoplásticos/túbulos inorgánicos puede incluir opcionalmente aditivos adicionales, cargas adicionales y combinaciones de los mismos. Las cargas incluyen, sin restricción, óxidos metálicos tales como óxido de hierro y de níquel, no metales tales como fibra de carbono, silicatos, aluminosilicatos, dióxido de titanio, hojuelas de vidrio, esferas de vidrio, fibras de vidrio, fibras de polímero, otras arcillas tubulares o fibrosas, arcillas inorgánicas, arcillas orgánicas, negro de carbono, nanotubos de carbono, nanocargas, talco, mica y combinaciones de los mismos. Los aditivos incluyen, sin restricción, estabilizantes, retardadores de la flama, antioxidantes, auxiliares del procesamiento, lubricantes, agentes dispersantes, reductores de la viscosidad, pigmentos y combinaciones de los mismos. Los aditivos y las cargas se usan en cantidades normales y convencionales, dependiendo del uso final deseado. Los compuestos de túbulos termoplásticos/inorgánicos se pueden vulcanizar en un segundo paso.

El material del compuesto preparado usando uno de los procedimientos mencionados anteriormente está compuesto de un polímero y túbulos inorgánicos dispersos uniformemente en el polímero. El contenido de los túbulos inorgánicos en el polímero de preferencia debe estar desde 0.01% en peso hasta 45% en peso. Más preferentemente, el contenido de los túbulos inorgánicos en el polímero de preferencia debe ser de 0.1% en peso hasta 30% en peso y más preferentemente entre 1% en peso y 25% en peso.

La cantidad de copolímero de bloque usado para modificar los túbulos inorgánicos en uno de los procedimientos mencionados anteriormente se debe ajustar para maximizar la interacción entre el tubo inorgánico y el polímero, pero para evitar la aglomeración de los túbulos inorgánicos mediante la adición excesiva de copolímero de bloque. Especialmente, cuando los túbulos inorgánicos son pretratados con copolímeros de bloque anfífilicos, una cantidad excesiva de copolímero de bloque puede inducir la aglomeración de los túbulos inorgánicos, y en algunos casos, los túbulos aglomerados no se dispersarán adecuadamente en la matriz polimérica. Ya que la cantidad óptima de copolímero de bloque depende de la composición del copolímero de bloque y de la composición de la matriz polimérica, se recomienda iniciar con una baja cantidad de copolímero de bloque y gradualmente incrementarlo para obtener un desempeño óptimo.

En una modalidad, el monómero vinílico o acrílico funcional en el copolímero de bloque se selecciona entre el grupo que consiste de metacrilato de N,N'-dialquilaminoalquilo, metacrilato de N,N'-diarilaminoalquilo, acrilato de N,N'-dialquilaminoalquilo, y acrilato de N,N'-diarilaminoalquilo.

Las composiciones de nanocompuestos termoplásticos de acuerdo con la presente invención en algunos casos son materiales vulcanizables de los cuales se pueden producir artículos moldeados de fabricación que tengan propiedades valiosas mediante procedimientos de conformación convencionales, tales como rotación con fusión, vaciado, moldeo al vacío, moldeo en hoja, moldeo por inyección y extrusión. Ejemplos de tales artículos moldeados son los componentes para equipo técnico, vaciados de aparatos, equipo doméstico, equipo deportivo, botellas, recipientes, componentes para las industrias eléctrica y electrónica, componentes de automóviles, circuitos, fibras, productos semiterminados que se pueden conformar por maquinado y similares. El uso de los materiales para el recubrimiento de artículos por medio de procedimiento de recubrimiento en polvo también es posible, así como su uso como adhesivos de fusión en caliente.

Las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención son notablemente adecuadas para aplicaciones específicas de todos los tipos, ya que su espectro de propiedades se puede modificar en la dirección deseada de múltiples maneras. Tales productos moldeados de esta invención derivarán una o varias ventajas sobre los productos moldeados con polímeros que no tengan túbulos inorgánicos dispersos, que incluyen módulo incrementado, rigidez, resistencia a la humedad, estabilidad dimensional, y temperatura de desviación térmica, y absorción de humedad disminuida, flamabilidad, permeabilidad, y tiempo de ciclo de moldeo.

Las aplicaciones de compuestos de túbulos-polímeros inorgánicos incluyen aquellos mencionados en la técnica anterior, con desempeño mejorado en los compuestos poliméricos, que se debe a la adición del copolímero de bloque de la presente invención.

Ejemplos

Síntesis de copolímeros de bloque para la modificación de túbulos inorgánicos

15

Reactivos: peróxido de dibenzoilo (BPO) y 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano (Trigonox 101) se adquirieron de Akzo Nobel; estireno (St) se adquirió de Quimir; metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (DMAEMA) se adquirió de Degussa y tritocarbonato de dibencilo (DBTTC) se adquirió de Arkema. Los reactivos se usaron como se recibieron.

20 Ejemplos 1 y 2. Preparación de poli-(estireno-co-2-dimetilaminoetilmetacrilato)-bloque-(estireno-co-2-dimetilaminoetilmetacrilato) y 4-ter-butilestireno-co-2-dimetilaminoetil-metacrilato)-bloque-(4-ter-butilestireno-co-2-dimetilaminoetil-metacrilato).

Procedimiento Sintético General: Los monómeros, DBTTC e iniciadores se colocaron en un reactor del cristal con forro doble y el oxígeno se eliminó con burbujeo de nitrógeno durante 3 minutos. Se hizo circular aceite precalentado (130°C) a través del forro externo y la agitación se inició (300 rpm). Después de que se alcanzó la conversión deseada, el calentamiento se suspendió y se agregó St adicional al reactor con agitación. Después de 3 minutos de agitación, la reacción se continuó en el reactor de cristal hasta que se alcanzó el 10-20% más de conversión o directamente se vació en un segundo reactor. El nitrógeno se burbujeó y el reactor se sumergió en un baño de aceite calentado previamente a 120-125°C durante 16 horas para alcanzar la conversión deseada. El monómero remanente se eliminó mediante desvolatilización. La Tabla 1 proporciona la cantidad de reactivo usado en cada ejemplo.

Las distribuciones de peso molecular respecto al poliestireno se determinaron a través de GPC (ASTM D3536-91) usando un detector RI Waters 410, eluyente THF, 1.0 ml/min a 40°C; columnas HR 4 y HR 3. de estrigel. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición de copolímeros de bloque.

Copolímero de bloque Número Ejemplo	PRIMER PASO							SEGUNDO PASO		
	St (mmol)	DMAEMA (mmol)	TBS (mmol)	DBTTC (mmol)	BPO (mmol)	Trigonox 101 (mmol)	Conversión (%)	St (segundo bloque (mmol)	TBS (segundo bloque (mmol)	Total Conversión (100%)
1	605.0	235.5		12.60	1.29	0.34	69.62	240		91.44
2		241.6	387.0	16.90	1.75	0.52	77.10		156	92.68

Tabla 2. Propiedades de copolímeros de bloque

Copolímero de bloque Número Ejemplo	PRIMER PASO			TOTAL		
	Mn	Mw	PDI	Mn tot	Mw	PDI
1	2712	4053	1.49	6039	8994	1.49
2	4076	5230	1.28	4926	6573	1.33

Preparación de compuestos de túbulos inorgánicos-polímero usando túbulos inorgánicos modificados con copolímeros de bloque.

15

A. Modificación de túbulos inorgánicos usando copolímeros de bloque

Reactivos: El tripolifosfato de sodio se adquirió de Qumir; la haloisita se adquirió de NanoClay and Technologies Inc. (una división de la Atlas Mining Co.); el homopolímero de polipropileno se adquirió de Valtech (HS013).

20

Ejemplo 3. 252 g de una solución de tripolifosfato de sodio al 1% en agua y 50.44 g de haloisita se mezclaron a 8,000 rpm y a 60°C durante 15 minutos. El copolímero de bloque del ejemplo 1, disuelto previamente en agua (0.1513 g de copolímero de bloque en 20 g de agua a 90°C, pH=1) se agregó a la mezcla (el pH de la mezcla final es de 6). La mezcla se agitó a 300 rpm durante 1 hora a 60°C. La suspensión de arcilla modificada con copolímero de bloque luego se filtró y el sólido se secó a 25°C durante 24 horas. El material seco se molió para obtener un polvo fino (5-10 µm).

25

Ejemplo 4. 250 g de solución de tripolifosfato de sodio al 1% en agua y 35 g de haloisita se mezclaron a 8,000 rpm y a 60°C durante 15 minutos. El copolímero de bloque del ejemplo 2, disuelto previamente en agua (0.15 g de copolímero de bloque en 20 g de agua a 90°C, pH=1) se agregó a la mezcla (el pH de la mezcla final es 6). La mezcla se agitó a 300 rpm durante 1 hora a 60°C. La suspensión de haloisita modificada con copolímero de bloque luego se filtró y el sólido se secó a 25°C durante 24 horas. El material seco se molió para obtener un polvo fino (de 5-10 µm).

30

B. Preparación de compuesto de polipropileno-túbulos inorgánicos.

Ejemplo 5. 43.31 g de polipropileno y 1.69 g de arcilla del ejemplo 4 se mezclaron usando un mezclador Brabender a 80 rpm y a 200°C durante 7 minutos. La mezcla se enfrió y se analizaron las propiedades mecánicas.

35

Ejemplo 6. Referencias sin copolímero de bloque. 43.65 g de polipropileno y 1.35 g de haloisita se mezclaron usando un mezclador Brabender a 80 rpm y a 200°C durante 7 minutos. La mezcla se enfrió y se analizaron las propiedades mecánicas.

40

Los especímenes de prueba de tensión se inyectaron en un aparato de microinyección Atlas Polymer Mod LMM120 de Alpha Technologies, de acuerdo con el ASTM D638M-93, Método de Prueba Estándar para Propiedades de Tracción de Plásticos (Metric, TIPO M-III Figura 1 del método de prueba estándar). Los resultados se muestran en la Tabla 3. Las muestras del ejemplo 5 y 6 se analizaron usando un microscopio electrónico de transmisión de 120 kV Carl Zeiss EM 910 después de microtomización a 0°C.

45

Tabla 3. Propiedades mecánicas de mezclas. Ejemplos 5-6

Ejemplo número	Tensión de formación permanente (Psi)	Módulo Elástico (Psi)	Incremento de tensión de deformación permanente ^a	Incremento de módulo elástico ^a
5	4,413	123,308	14.6%	71.8%
6	4,166	109,052	8.22%	51.92%

^a El incremento se calcula, considerando el polipropileno puro como el material de referencia. La tensión de deformación permanente del polipropileno puro es de 3850 psi y el módulo del polipropileno puro es de 71,780 psi. Incremento de propiedad = 100* ((valor de muestra/valor de polipropileno puro)-1).

20 La tabla 3 ilustra el uso de copolímeros de bloque para mejorar las propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno/túbulos inorgánicos. El módulo obtenido justo mediante la adición del 3% de haloisita tratada previamente solamente con 0.43% de copolímero de bloque se incrementa en 71.8%, comparado con propileno mezclado con haloisita sin copolímero de bloque que incrementa el módulo en 51.92%. El incremento de la tensión de deformación permanente es de 14.6%, comparado con el incremento de la tensión de deformación permanente obtenida mediante la adición de haloisita sin tratar que es de 8.22%.

Compuestos de polímeros termoestable-túbulos inorgánicos.

30 Ejemplo 7. 100 g de una resina formulada disponible en el comercio para pultrusión (por ejemplo resina de poliéster isoftálico) 5 g de túbulos inorgánicos modificados del ejemplo 3 se mezclaron físicamente en un homogeneizador para producir 160 g de una mezcla. Enseguida la mezcla se mezcló usando un Homogeneizador Cowless a 2000 rpm. y a 40°C durante 15 minutos. La resina se vació en un lecho de fibra de vidrio con (40% en peso de resina y 60% en peso de fibra), y luego se calentó a 120°C durante 60 minutos para curarla. El material se evaluó en una máquina universal Instron.

35 Ejemplo 8. 100 g de una resina formulada disponible en el comercio para pultrusión (por ejemplo resina de poliéster isoftálico) 5 g de túbulos inorgánicos modificados del ejemplo 3 se mezclaron físicamente en un homogeneizador para producir 160 g de una mezcla. Enseguida la mezcla se mezcló usando un Homogeneizador Cowless a 2000 rpm. y a 40°C durante 15 minutos. La resina se calentó a 120°C durante 60 minutos para curarla. El material se evaluó en una máquina universal Instron.

45 Ejemplo 9. Material de referencia con fibra de vidrio. 100 g de una resina formulada disponible en el comercio para pultrusión (por ejemplo resina de poliéster isoftálico) se vació en un lecho de fibra de vidrio con (40% en peso de resina y 60% en peso de fibra), y luego se calentó a 120°C durante 60 minutos para curarla. El material se evaluó en una máquina universal Instron. Se obtuvieron un módulo E de 3700 MPa y una Resistencia a la Tracción de 43 MPa.

50 Ejemplo 10. Material de referencia sin fibra de vidrio. 100 g de una resina formulada disponible en el comercio para pultrusión (por ejemplo resina de poliéster isoftálico) se calentó a 120°C durante 60 minutos para curarla. El material se evaluó en una máquina universal Instron. Se obtuvieron un módulo E de 1400 MPa y una Resistencia a la Tracción de 11 Mpa.

55 Ejemplo 11. Material de referencia con fibra de vidrio y sin copolímero de bloque. 100 g de una resina formulada disponible en el comercio para pultrusión (por ejemplo resina de poliéster isoftálico) y 5 g de túbulos inorgánicos no modificados se mezclaron físicamente en un homogeneizador para producir 160 g de una mezcla. Enseguida la mezcla se mezcló usando un homogeneizador Cowless a 2000 rpm y 40°C durante 15 minutos. La resina se vació en un lecho de fibra de vidrio, con (40% en peso de resina y 60% en peso de fibra) y luego se calentó a 120°C durante 60 minutos para curarla. El material se evaluó en una máquina universal Instron, donde se obtuvieron un valor de módulo E de 1100 Mpa y un valor de Resistencia a la Tracción de 7 Mpa.

Ejemplo 12. Material de referencia sin fibra de vidrio y sin copolímero de bloque. 100 g de una resina formulada disponible en el comercio para pultrusión (por ejemplo resina de poliéster isoftálico) y 5 g de túbulo inorgánico no modificado se mezclaron físicamente en un homogeneizador para producir 160 g de una mezcla. Enseguida la mezcla se mezcló usando un homogeneizador Cowless a 2000 rpm y 40°C durante 15 minutos. La resina se calentó a 120°C durante 60 minutos para curarla. El material se evaluó en una máquina universal Instron, donde se obtuvieron un valor de módulo E de 1000 Mpa y un valor de Resistencia a la Tracción de 10 Mpa.

Los especímenes de la prueba de tensión se cortaron de la película preparada, de acuerdo al Método de Prueba Estándar ASTM D638M-93, para Propiedades de Tracción de plástico (Métrica, TIPO M-III, Figura 1 del método de prueba estándar). Los resultados se muestran en la Tabla 4. Se midieron las propiedades mecánicas de flexión de acuerdo a ASTM-D7091 y se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de compuestos de resina termoestable/túbulos inorgánicos Ejemplos 7-12.

15

Ejemplo número	Módulo Elástico (Mpa)	Resistencia a la Tracción en rompimiento (Mpa)	Tensión de deformación permanente(Mpa)	Módulo E/Módulo E de muestra equivalente con haloisita y sin copolímero dibloque
7	8080	138	92	7.3
8	3200	25	19	3.2
9	3700	43	37	3.4
10	1400	11	9	1.4
11	1100	7	4	-
12	1000	10	9	-

20

25

30

35 Tabla 5. Propiedades mecánicas de flexión

Ejemplo número	Módulo de Flexión [MPa]
7	2273
8	1530
9	1485
10	1222

40

45

La tabla 4 ilustra las propiedades mecánicas de diferentes resinas termoestable. Los Ejemplos 9 y 10 muestran el desempeño de una resina termoestable sin la adición de haloisita, en un caso usando fibra de vidrio (ejemplo 9) y en el otro sin usar fibra de vidrio (ejemplo 10). El uso del 60% en peso de fibra de vidrio, que es una carga típico usado para incrementar el módulo de este tipo de resina, produce un incremento del 164% en el módulo (desde 1400 MPa del ejemplo 10 hasta 3700 MPa del ejemplo 9), del 291% en la Resistencia a la Tracción en el rompimiento y del 311% en la tensión de deformación permanente. La adición de 5% pphr de haloisita sin tratar disminuye las propiedades mecánicas de la resina termoestable, al contrario de los resultados esperados, considerando la técnica anterior. La adición de resina formulada con haloisita, incluso en combinación con 60% de fibra de vidrio (ejemplo 11) disminuye el módulo, la Resistencia a la Tracción en el rompimiento y la tensión de deformación permanente comparada con la resina pura sin fibra de vidrio (ejemplo 10). Juzgando a partir de estos resultados, la haloisita es una carga que disminuye las propiedades mecánicas de las resinas termoestable, incluyendo las resinas termoestable con cargas tradicionales tales

- como fibra de vidrio. Si los túbulos de haloisita se tratan previamente con solamente el 0.3% en peso de copolímero de bloque usando un procedimiento muy simple y rápido, descrito en el ejemplo 3, el cual se puede incorporar fácilmente en el procedimiento de producción de túbulos inorgánicos, podemos obtener incrementos importantes en las propiedades mecánicas. El ejemplo 8 es la resina termoestable con 5% pphr de haloisita tratada previamente con los copolímeros de bloque de la presente invención. El incremento del módulo comparado con la resina pura del ejemplo 10 es del 128%, el incremento de la Resistencia a la Tracción es de 127% y el incremento de la tensión de deformación permanente del 111%. Los resultados son notables incluso comparándolos con la resina que contiene 60% en peso de fibra de vidrio (ejemplo 9), porque la diferencia de módulo es de solamente -13.51%, pero en este caso la cantidad de carga es de solamente 5% pphr y el incremento en peso de la resina es mínimo, que es una ventaja enorme en términos de economía de combustible durante el transporte de productos y en la aplicación final. Si la haloisita tratada se combina con fibra de vidrio (ejemplo 7), observamos un efecto sinérgico en el cual el incremento del módulo es del 477%. Éste es un efecto sinérgico debido a que la diferencia del módulo entre el ejemplo 9 y 10 es de 2300 MPa, y la diferencia del módulo entre el ejemplo 8 y 10 es de 1800 MPa, las cuales, si se combinaran producirían un módulo teórico de $1400+2300+1800 = 5500$ MPa, en vez del resultado obtenido de 8080 MPa (47% más). En el caso de la resistencia a la tracción en el rompimiento, descubrimos un incremento desde 11 hasta 25 MPa y un efecto sinérgico cuando también se agregó fibra de vidrio; en este caso la diferencia entre el incremento de la resistencia a la tracción en el rompimiento teórica (considerando los incrementos obtenidos cuando se agrega haloisita y cuando se agrega fibra de vidrio) y el experimental es de 138 MPa vs. 57 MPa (142% más). La tensión de deformación permanente también presenta un efecto sinérgico de 92 MPa experimental vs. 47 MPa teórica (96% más).
- 20 Para complementar la caracterización de las propiedades mecánicas de resinas termoestable que contienen haloisita tratada previamente con copolímeros de bloque, también se midió el módulo de flexión (Tabla 5). Similares a los resultados obtenidos en el módulo elástico, la adición de haloisita tratada previamente con copolímeros de bloque tiene un efecto sinérgico sobre el módulo de flexión. El ejemplo 8 muestra un incremento de 308 MPa comparado con la resina sin fibra de vidrio y sin haloisita tratada, mientras que el ejemplo 9 muestra un incremento de 263 MPa cuando se agrega fibra de vidrio a la resina termoestable. Al añadir ambas esperaríamos un incremento de 1793 MPa combinando la haloisita tratada y la fibra de vidrio, que es inferior al módulo de flexión medido del ejemplo 7, que combina fibra de vidrio y haloisita tratada y que tiene un valor de 2273 MPa (26.77% más).
- 25 El contraste completo observado cuando se agrega la haloisita sin tratar a la resina termoestable, lo cual provoca un deterioro en las propiedades mecánicas, comparado con los resultados obtenidos cuando la haloisita se pretrata con los copolímeros de bloque de la presente invención, donde no solamente se observan propiedades mecánicas excepcionales sino también efectos sinérgicos que se obtienen cuando se usan cargas tales como fibra de vidrio, ejemplifican el desempeño extraordinario de los copolímeros de bloque en el incremento de la interacción entre la haloisita y la matriz polimérica y también con cargas adicionales.
- 30
- 35

REVINDICACIONES

1. Una composición de túbulos inorgánicos modificados, que comprende:
- a) un 1-99.999% en peso de túbulos inorgánicos; y
 - b) un 0.001-99% en peso de un copolímero de bloque, teniendo el copolímero de bloque una composición que comprende:
 - un primer bloque que comprende
 - monómeros cargados o monómeros que después de cambios de pH pueden llegar a estar cargados, preferentemente donde el monómero está o puede llegar a estar cargado negativamente, y
 - unidades monoméricas de un monómero vinílico; y
 - un segundo bloque que comprende
 - unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas de los monómeros cargados o monómeros que después del cambio de pH pueden llegar a estar cargados del primer bloque; opcionalmente que además comprende aniones o cationes orgánicos o inorgánicos;
 - donde los monómeros cargados o monómeros que después del cambio de pH pueden volverse monómeros cargados en el primer bloque tienen grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en: amonio, alquil-amonio, aril-amonio $(-N+R(3-n-m)ArmHn$ donde $(n+m) \leq 3$), aril- y alquil-fosfonio $(-P+R(3-n-m)ArmHn$ donde $(n+m) \leq 3$), aril- y alquil-sulfonio $(-S+R(2-n-m)ArmHn$ donde $(n+m) \leq 2$), amonio sustituido, $(-N+X1X2X3)$ fosfonio $(-P+X1X2X3)$, o sulfonio $(-S+X1X2)$, donde X1, X2 y X3 cada uno es individualmente H o un grupo C1-C20 seleccionado entre alquilo, arilo, perfluoroalquilo, arilalquilo, alquilarilo y cualquiera de estos sustituidos con uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, cloro, flúor, bromo, yodo, azufre y fósforo, imidazolio, triazolío, ácidos de Lewis, ácidos de Brønsted, sulfato, sulfonato, ácido sulfónico, ácidos carboxílicos, hidroxilo, mercapto, tiol, y cualquier hidrógeno ácido tal como hidrógenos alfa-carboxílicos y derivados sustituidos de los mismos.
2. La composición de túbulos inorgánicos modificados según la reivindicación 1, donde el segundo bloque del copolímero de bloque comprende monómeros vinílicos con un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en ácido, hidroxilo, epoxi y amino o donde el segundo bloque del copolímero de bloque es hidrofóbico.
3. La composición de túbulos inorgánicos modificados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde los túbulos inorgánicos se seleccionan entre el grupo que consiste en: túbulos inorgánicos sintéticos, túbulos inorgánicos modificados y túbulos naturales seleccionados entre el grupo que consiste en haloisita, cilindrita, boulangerita, imogolita, y mezclas de las mismas.
4. La composición de túbulos inorgánicos modificados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el tubo inorgánico tiene dos o más capas que se solapan con un espacio intercapa entre las capas y un lumen, teniendo el lumen una superficie interna, y donde el tubo inorgánico contiene uno o varios compuestos de metales, inorgánicos, organometálicos o de coordinación introducidos ya sea en el espacio intercapa o en la superficie interna del lumen.
5. Un procedimiento para producir la composición de túbulos inorgánicos modificados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende las etapas de:
- a) dispersar el tubo inorgánico en un medio de dispersión; y
 - b) añadir el copolímero de bloque.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, que comprende además dispersar el copolímero de bloque en un medio de dispersión.
7. El procedimiento según la reivindicación 5 o 6, que comprende además ajustar el pH de la mezcla de tubo inorgánico-copolímero de bloque.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que comprende además aislar los túbulos inorgánicos modificados.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, donde el medio de dispersión se selecciona entre el grupo que consiste de agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzeno, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroformo, disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoexietanol, éter, tetracloruro de carbono, n-hexano y combinaciones de los mismos.
10. Una composición para un material compuesto de tubo inorgánico-polímero, que comprende:

- a) el túbulo inorgánico modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
b) una matriz polimérica, preferentemente donde la matriz polimérica comprende un polímero termoplástico o un polímero termoestable.
- 5 11. La composición según la reivindicación 10, que comprende además cargas, aditivos y/o compatibilizadores, preferentemente donde se añade fibra de vidrio como carga entre aproximadamente un 5% en peso hasta aproximadamente un 80% en peso.
12. Un método para elaborar una arcilla de haloisita modificada, que comprende:
- 10 extraer de una mina arcilla de haloisita en bruto;
triturar la arcilla de haloisita en bruto para formar una arcilla de haloisita en bruto triturada;
añadir agua a la arcilla de haloisita en bruto triturada;
recuperar una pasta de haloisita;
añadir un copolímero de bloque a la pasta de arcilla de haloisita, teniendo el copolímero de bloque una
- 15 composición que incluye un primer bloque, comprendiendo el primer bloque unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, comprendiendo el segundo bloque unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque;
y
- 20 recuperar una arcilla de haloisita modificada.
13. El método según la reivindicación 12, donde la arcilla de haloisita modificada contiene menos de aproximadamente un 10% en peso del copolímero de bloque.
- 25 14. El método según la reivindicación 12 o 13, que comprende además modificar el pH de la mezcla de pasta de haloisita y copolímero de bloque para ya sea protonar o desprotonar al menos un monómero en el copolímero de bloque.
15. El método según la reivindicación 12, que comprende además mezclar la arcilla de haloisita modificada con una poliolefina funcional para formar un lote maestro de poliolefina, opcionalmente que comprende además mezclar el lote
- 30 maestro de poliolefina con una matriz polimérica termoplástica; y recuperar un material compuesto de túbulo inorgánico-polímero.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir 5 errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 711206 A [0002] [0003] [0004]
- US ICATIONPUBNO20070106006 A [0007]
- US 4019934 A [0009]
- US 5651976 A [0009]
- US 5705191 A [0009]
- US 6401816 A [0009]
- US 20070292459 A [0009]
- US 20070059273 A [0009]
- US 4364857 A [0010]
- US 71120607 A [0017]
- US 11508407 A [0017]
- US 20060160940 A [0078] [0088] [0094]
- US 20060163160 A [0081]

10

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- Bins. *Plastics Additives & Compounding*, 2002, 30-33 [0006]
- Thomas F. Bates ; F. A. H., Ada Swineford. *The American Mineralogist*, 1950, vol. 35 (7, 8), 463-484 [0008]
- Joussein, E. ; Petit, S. ; Churchman, J. ; Theng, B. ; Righi, D. ; Delvaux, B. *Clay Minerals*, 2005, vol. 40 (4), 383-426 [0008] [0009]
- Levis, S. R. ; Deasy, P. B. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, vol. 243, 125-134 [0008]
- Levis, S. R. ; P. B. Deasy. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, vol. 243, 125-134 [0008] [0009]
- Wada, K. *Soil and Plant Food*, 1958, vol. 4 (3), 137-144 [0009]
- Carrasco-Marin, F. ; Domingo-García, M. ; Fernández-Morales, I. ; López-Garzón, F. J. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, vol. 126 (2), 552-560 [0009]
- Levis, S. R. ; Deasy, P. B. *International journal of pharmaceutics*, 2003, vol. 253 (1-2), 145-157 [0009]
- Fu, Y. ; Zhang, L. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, vol. 178, 3595-3600 [0010]
- Du, M. ; Guo, B. ; Jia, D. *European Polymer Journal*, 2006, vol. 42, 1362-1369 [0012]
- Ning, N.-Y. ; Yina, Q.-J. ; Luoa, F. ; Zhanga, Q. ; Dua, R. ; Fu, Q. *Polymer*, 2007, vol. 48 (25), 7374-7384 [0012]
- Yea, Y. ; Chena, H. ; Wua, J. ; Yeb, L. *Polymer*, 2007, vol. 48, 6426-6433 [0012]
- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley and Sons, 1988 [0110]