

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 321**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06725542 .2**

96 Fecha de presentación: **04.04.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1869110**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

54 Título: **Material esponjado de nanocompuestos**

30 Prioridad:
07.04.2005 DE 102005015983

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
SCHÄDLER, Volker;
GASCHLER, Wolfgang;
SCHMIDT, Daniel y
BREINER, Thomas

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 321 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

Material esponjado de nanocompuestos

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas, un método para la producción de nanocompuestos de polímero-silicato de placas así como las espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas que pueden producirse mediante este método y nanocompuestos de polímero-silicato de placas.

En el pasado los nanocompuestos basados en silicatos de placas que están modificados con grupos orgánicos, han despertado amplio interés puesto que ellos, en comparación con los polímeros correspondientes sin silicatos de placas, muestran notables mejoramientos en algunas propiedades.

10 Se pudo mostrar que, adicionalmente a otras propiedades, pueden alcanzarse un módulo mejorado de elasticidad, una estabilidad al calor mejorada, una inflamabilidad elevada y una permeabilidad reducida a los gases, cuando en la matriz de polímero se incorpora algún porcentaje del correspondiente silicato de placas modificado.

Un requerimiento básico para alcanzar una elevada dispersión del silicato de placas en el polímero, es hacer compatible la arcilla hidrófila ordinaria con los polímeros hidrófobos comunes.

15 Es objetivo de la presente invención un método para la producción de espumas de nanocompuestos, mediante la generación de espuma de nanocompuestos termoplásticos. En ello, es ventajoso cuando los silicatos presentes en los nanocompuestos muestran una dispersión tan elevada como sea posible en el material termoplástico.

Los nanocompuestos de polímero-silicato de placas pueden ser producidos mediante diferentes métodos. Se conocen diferentes métodos para alcanzar buena dispersión del silicato de placas en los polímeros.

20 Es posible modificar el silicato de placas para hacerlo hidrófobo, en lo cual los cationes como Na^+ , Ca^{2+} entre otros, presentes en las capas intermedias son intercambiados por diferentes iones onio. Un ion onio puede ser de surfactante con un grupo catiónico de cabeza, y una o varias colas apolares, por ejemplo hidrocarburos alifáticos, polipropilén-glicoles y otros.

25 La EP 1 155 079 P1 manifiesta un método para la producción de nanocompuestos de polímero-arcilla. Para ello se modifican las arcillas que pueden ser utilizadas para hacerlas orgánicas, en lo cual los cationes presentes en las capas intermedias de la arcilla son intercambiados por al menos dos cationes orgánicos, iones amonio o fosfonio, donde al menos un catión exhibe cadenas de carbono con al menos 7 átomos de carbono y un catión exhibe cadenas de carbono con más de 12 átomos de carbono. Estas arcillas modificadas son mezcladas con el polímero fundido. Una desventaja de este método es que el intercambio iónico para la modificación de la arcilla representa
30 otra etapa costosa del método.

La US 2002/0058739 A1 manifiesta mezclas mejoradas de nanocompuestos y un método para su producción. En ello, se transforma en hidrófoba una arcilla en la superficie mediante adición de surfactantes, silanos u otros modificadores. A esta arcilla transformada en hidrófoba se añade entonces al menos un monómero etilénicamente insaturado, dado el caso en emulsión acuosa, y se polimerizan los monómeros. En este método, la modificación de
35 la arcilla mediante intercambio iónico es una desventajosa etapa adicional del método.

La EP 1 141 136 P1 manifiesta un método para la producción de nanocompuestos poliméricos mediante extrusión en fundido de un polímero en presencia de una arcilla modificada y oligómeros o polímeros que tienen grupos funcionales. Las arcillas empleadas son transformadas en hidrófobas mediante el intercambio iónico de los cationes presentes por iones onio, preferiblemente iones amonio. Este intercambio iónico forma una desventajosa etapa
40 adicional del método.

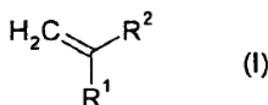
Polymer, 43, 2002, 2123-2132 manifiesta una polimerización *in situ* de éteres en presencia de silicatos de placas no modificados y otros aditivos como polietileno para la producción de nanocompuestos de polímero, en los cuales están injertos monómeros de anhídrido maleico. Este método está limitado a nanocompuestos que contienen polímeros no polares, como por ejemplo polietileno.

45 EP 1 321 489 A1 manifiesta un método para producir nanocompuestos a base de elastómeros. Para ello se mezclan elastómeros, como copolímeros de estireno-butadieno o de butadieno-acrilonitrilo con suspensiones de silicatos de placas. El correspondiente nanocompuesto de elastómero precipita de la solución y puede ser separado por filtración. Los nanocompuestos de elastómero no son adecuados para la producción de espumas de nanocompuestos.

- En la EP 1 219 672 A1 se manifiestan espumas termoplásticas que contienen silicatos de placas. Para la producción de las espumas se mezclan en un extrusor en fundido silicatos de placas, los cuales fueron transformados en hidrófobos en la superficie mediante intercambio iónico, y los correspondientes compuestos termoplásticos. Los nanocompuestos termoplásticos son convertidos en espuma mediante las sustancias que pueden ser evaporadas o
 5 que se descomponen con el calor. Es una desventaja de este método que los silicatos de placas que pueden ser utilizados tienen que ser transformados en hidrófobos en otra etapa adicional del método.
- La US 6,225,364 B1 manifiesta un método para la producción de espumas. Para ello se impregna un polímero aromático bajo presión con una mezcla de dos agentes espumantes y a continuación se forma la espuma mediante reducción de la presión.
- 10 La WO2004/074357 manifiesta espumas de nanocompuestos de cloruro de polivinilo con esmectitas, pero sin grupos catiónicos.
- Los métodos manifestados en el estado de la técnica para la producción de materiales de nanocompuestos exhiben la desventaja de que los silicatos de placas empleados tienen que ser transformados en hidrófobos en una etapa adicional, con la que pueda garantizarse una suficiente dispersión de los silicatos de placas en el polímero. La
 15 transformación en hidrófobos de los silicatos de placas ocurre según el método del estado de la técnica mediante intercambio catiónico de los cationes metálicos por iones orgánicos, como amonio, sulfonio, fosfonio, piridinio o imidazolio. Esa transformación en hidrófobo ocurre en una etapa separada del método, la cual está asociada con costos adicionales de trabajo.
- Además, para algunas aplicaciones, los grados de dispersión logrados mediante el método del estado de la técnica
 20 no son suficientes.
- Es objetivo de la presente invención poner a disposición un método para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas, las cuales se distinguen porque los silicatos de placas muestran una dispersión particularmente elevada en polímeros, sin que los silicatos de placas tengan que ser transformados en hidrófobos en una etapa adicional del método.
- 25 Este objetivo fue logrado mediante un método para la producción de espumas de nanocompuestos de polímeros-silicatos de placas, el cual exhibe las siguientes etapas.
- a) mezcla de látex de polímeros estabilizados con cationes con suspensiones acuosas de silicatos de placas aniónicos no transformados en hidrófobos, los cuales exhiben como iones contrarios iones de metales alcalinos y/o
 30 alcalinotérreos, donde precipitan los correspondientes nanocompuestos termoplásticos de polímero-silicato de placas,
- b) aislamiento y secado de los nanocompuestos termoplásticos obtenidos,
- c) impregnación de los nanocompuestos secos con al menos un compuesto orgánico que es líquido a 25°C y 1013
 mbar y
- d) formación de espuma del nanocompuesto impregnado mediante reducción de la presión y/o elevación de la
 35 temperatura.
- Una ventaja de método acorde con la invención consiste en que los silicatos de placas no tienen que ser transformados en hidrófobos en otra etapa costosa del método, sino que no obstante muestran una elevada dispersión en los nanocompuestos. Los nanocompuestos de polímero-silicato de placas y las espumas de
 40 nanocompuestos de polímero-silicato de placas muestran, debido a las elevadas dispersiones, propiedades mejoradas respecto a la estabilidad al calor, inflamabilidad y permeabilidad a los gases.
- Las etapas individuales a), b), c) y d) del método acorde con la invención para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas según la presente invención, son aclaradas en detalle en lo que sigue.
- Etapa a):
- 45 En el método según la presente invención se mezclan en la etapa a) látex de polímeros estabilizados con cationes con suspensiones acuosas de silicatos de placas aniónicos no transformados en hidrófobos, los cuales exhiben como iones contrarios iones de metales alcalinos y/o iones de metales alcalinotérreos, de lo cual precipitan los correspondientes nanocompuestos de polímero-silicato de placas termoplásticos.

En una forma preferida de operar se produce el látex de polímeros estabilizados con cationes, mediante polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos (componente A).

En el método acorde con la invención se emplean como monómeros vinílicos (componente A) los monómeros acordes con la fórmula general (I).



5

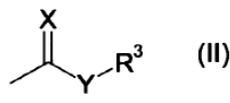
donde R¹ y R² tienen los siguientes significados:

R¹: hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ saturado o insaturado, ramificado o no ramificado o cíclico, arilo C₅-C₁₈ o heterociclo C₄-C₁₈, dado el caso sustituido una o varias veces por grupos alquilo C₁-C₁₂ saturados o insaturados, ramificados, no ramificados o cíclicos o grupos funcionales.

10 R²: hidrógeno, grupos nitrilo, alquilo C₁-C₁₂ saturado o insaturado, ramificado, no ramificado o cíclico, arilo C₅-C₁₈ o heterociclo C₄-C₁₈, dado el caso sustituidos una o varias veces por grupos alquilo C₁-C₁₂ saturados o insaturados, ramificados, no ramificados o cíclicos o grupos funcionales.

15 Los grupos funcionales que pueden ser empleados de acuerdo con la invención son elegidos de entre el grupo consistente en grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos imino, amido, imido, éter, alcohol, aldehído, ceto, ácido carboxílico, nitrilo y halógenos.

En otra forma de operar, R² significa un radical de la fórmula general (II)



donde

X O, S, NH o CH₂,

20 Y O, S, NH o CH₂ y

R³: hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ saturado o insaturado, ramificado, no ramificado o cíclico, arilo C₅-C₁₈ o heterociclo C₄-C₁₈, dado el caso sustituido una o varias veces por grupos alquilo C₁-C₁₂ saturados o insaturados, ramificados, no ramificados o cíclicos o grupos funcionales.

25 Los grupos funcionales que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención son elegidos de entre el grupo consistente en grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos imino, amido, imido, éter, alcohol, aldehído, ceto, ácido carboxílico, nitrilo y halógenos.

En una forma preferida de operar R¹ es hidrógeno o radical alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, particularmente preferido R¹ es hidrógeno, metilo o etilo.

En una forma preferida de operar

30 R²: es un grupo nitrilo o un radical alquilo C₆-C₁₈ dado el caso sustituido o un heterociclo con 4 a 12 átomos de carbono, el cual puede ser saturado o insaturado y exhiben como heteroátomo oxígeno, azufre y/o nitrógeno o

es un radical de la fórmula general (II), donde X significa oxígeno y Y significa oxígeno o NH y R³ tiene los siguientes significados:

35 R³: radical alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, donde uno o varios átomos de carbono pueden ser reemplazados por átomos de oxígeno por grupos o N-R⁴, donde R⁴ representa un radical alquilo saturado o insaturado con 1 a 6 átomos de carbono.

5 En una forma particularmente preferida de operar, el monómero vinílico es elegido de entre el grupo consistente en: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, etil-2-vinilpiridina, 1-bencil-4-vinilpiridina, 1,2-dimetil-5-vinilpiridina, 1-metil-2-vinilquinolina, N-vinil-N-metilimidazol, 1-vinil-3-metilbencilimidazol, estireno, metilestireno, viniltolueno, monocloroestireno, éster del ácido etilencarboxílico como acrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-etilhexilo, hidroxietilo, hidroxipropilo o glicidilo, las etilenamidas y sus derivados sustituidos en el nitrógeno como acrilamida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metoximetil-acrilamida o -metacrilamida.

Los mencionados monómero vinílicos (componente A) pueden ser empleados solos o también en mezcla conjunta, en tanto ellos pueden ser copolimerizados mutuamente.

10 Los copolímeros acordes con la invención contienen adicionalmente al menos un compuesto con un doble enlace α,β -etilénicamente insaturado que puede ser polimerizado por radicales libres y al menos un grupo cationógeno y/o catiónico por molécula (componente B).

15 Preferiblemente los grupos cationógenos o bien catiónicos del componente B son un grupo elegido de entre el grupo consistente en amonio, piridinio, sulfonio, fosfonio e imidazolio. Se prefieren particularmente grupos que contienen nitrógeno como grupos amino primarios, secundarios o terciarios así como grupos amonio cuaternarios. Para la polimerización se emplean preferiblemente estos compuestos en forma no cargada. Sin embargo, es adecuado también un empleo en forma cargada. Los grupos catiónicos cargados son generados por ejemplo partir de los nitrógenos amino mediante adición de protón, por ejemplo con ácidos carboxílicos monovalentes o polivalentes como ácido láctico o ácido tartárico, o ácidos minerales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

20 El componente B puede ser elegido de entre ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con aminoalcoholes, los cuales pueden tener uno o dos grupos alquilo en el nitrógeno amino, amidas de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con diaminas, las cuales exhiben por lo menos un grupo primario o secundario amino, N,N-dialilamina, N,N-dialil-N-alquilaminas y sus derivados, heterociclos de nitrógeno sustituidos con vinilo y alilo, compuestos heteroaromáticos sustituidos con vinilo y alilo y mezclas de ellos.

25 Como componentes ácidos de estos ésteres son adecuados por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, anhídrido maleico, monobutilmaleato y mezclas de ellos. Se emplean preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas. Son ejemplos de tales compuestos N-metilaminoetil(met)acrilato, N-etilaminoetil(met)acrilato, N-(n-propil)aminoetil(met)acrilato, N-(n-butil)aminoetil(met)acrilato, N-(tert.-butil)aminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminometil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dietilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, N,N-dietilaminopropil(met)acrilato y N,N-dimetilaminociclohexil(met)acrilato.

Preferiblemente se emplean como componente B N-(tert.-butil)aminoetilacrilato y N-(tert.-butil)aminoetilmetacrilato.

35 Además son monómeros adecuados como componente B las amidas de los ácidos mono y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados mencionados previamente con diaminas, las cuales exhiben por lo menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren las diaminas, que exhiben un grupo amino terciario y uno primario o secundario. Preferiblemente se emplean como componente B N-[2-(dimetilamino)etil]acrilamida, N-[2-(dimetilamino)etil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[2-(dietilamino)etil]acrilamida, N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]acrilamida y N-[4-(dimetilamino)ciclohexil]-metacrilamida eingesetzt. De modo particular se prefieren N-[3-(dimetilamino)propil]-acrilamida y/o N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida.

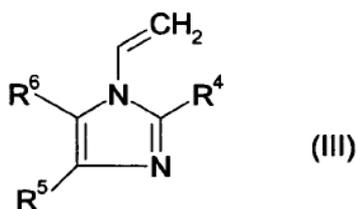
40 Estos monómeros cationógenos pueden también estar presentes en forma cuaternaria. Dado el caso, la transformación en cuaternaria en los monómeros arriba mencionados ocurre empleando cloruro de metilo, sulfato de metilo o sulfato de dietilo.

45 Otros monómeros adecuados como componente B son además N,N-dialilaminas y N,N-dialil-N-alquilaminas y sus sales de adición ácida. En ello, alquilo representa preferiblemente alquil C_1 - C_{24} . Se prefiere por ejemplo N,N-dialil-N-metilamina.

Estos monómeros cationógenos pueden también estar presentes en forma cuaternaria. La transformación en cuaternaria ocurre con agentes comunes de transformación cuaternaria, como por ejemplo cloruro de metilo, sulfato de metilo o sulfato de dietilo.

50 Otros monómeros adecuados como componente B son heterociclos de nitrógeno vinil y alil sustituidos, como N-vinilimidazol, derivados de N-vinilimidazol, por ejemplo N-vinil-2-metilimidazol, compuestos heteroaromáticos vinil y alil sustituidos, como 2- y 4-vinilpiridina, 2- y 4-alilpiridina, y las sales de ellas.

Son también monómeros adecuados como componente B N-vinilimidazoles de la fórmula general (III), donde R⁴ a R⁶ representan hidrógeno, alquil C₁-C₄ o fenilo



De la tabla 1 se toman ejemplos de compuestos de la fórmula general (III):

5

R ⁴	R ⁵	R ⁶
H	H	H
CH ₃	H	H
H	CH ₃	H
H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H
H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	H	CH ₃
Fenil	H	H
H	Fenil	H
H	H	Fenil
Fenil	CH ₃	H
Fenil	H	CH ₃
CH ₃	Fenil	H
H	Fenil	CH ₃
H	CH ₃	Fenil
CH ₃	H	Fenil

10

15

20 En una forma particularmente preferida de operar de la invención, el componente B es elegido de entre N-(tert.-butil) aminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N-[3-(dimetilamino)propil](met)acrilamida, vinilimidazol y mezclas de ellos.

Estos monómeros cationógenos pueden estar presentes también en forma cuaternaria como componente B. La transformación en cuaternario ocurre con agentes comunes de transformación en cuaternario como por ejemplo cloruro de metilo, sulfato de metilo o sulfato de dietilo.

25

En una forma preferida de operar, se produce el látex polimérico estabilizado con cationes mediante polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, donde 0,2 a 10 % en peso de ellos exhibe grupos que son catiónicos permanentemente o son catiónicos por cambios del valor de pH (componente B).

30 El método de polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres es descrito muchas veces y de allí que es conocido suficientemente por los expertos, ver por ejemplo Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, páginas 659 a 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2^a edición, vol. 1, páginas 33 a 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, páginas 49 a 244, Ernest

Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie en unserer Zeit 1990, 24, páginas 135 a 142, editorial Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, páginas 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, páginas 1 a 160, editorial Springer, Beriin, 1969 y DE-A 40 03 422.

5 La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres ocurre comúnmente de manera que los monómeros son distribuidos de modo disperso en un medio acuoso, por regla general empleando un agente dispersante y se hace la polimerización por medio de al menos un iniciador de polimerización por radicales libres.

Iniciadores

10 Como iniciadores de polimerización por radicales libres entran en consideración para la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres acorde con la invención, todos los que están en capacidad de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres.

En ello en principio pueden ser tanto peróxidos como también azocompuestos. Entran en consideración también sistemas iniciadores redox.

15 Como peróxidos pueden emplearse en principio peróxidos inorgánicos, como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, como las sales de mono o dimetales alcalinos o sales de amonio del ácido peroxodisulfúrico, como por ejemplo sus sales de mono y disodio, potasio o amonio o peróxidos orgánicos, como alquilhidroperóxidos, por ejemplo tert.-butil-, p-mentil- o cumilhidroperóxido, tert.-butilperpivalato así como dialquil o diarilperóxidos, como di-tert.-butil- o di-cumilperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(t)butilperoxi(hexano) o dibenzoilperóxido.

20 Como azocompuestos encuentran aplicación esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50™ de Wako Chemicals), 1,1'-azo-bis-(1-ciclohexancarbonitrilo), sales de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), ácido 4,4'-azobis(4-cianovaleriánico) o 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo.

25 Como agentes oxidantes para sistemas iniciadores redox entran en consideración esencialmente los peróxidos arriba mencionados. Como correspondientes agentes reductores pueden emplearse compuestos de azufre con bajos niveles de oxidación como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, bisulfitos de metales alcalinos, por ejemplo bisulfito de potasio y/o sodio, formaldehidsulfoxilatos, por ejemplo formaldehidsulfoxilato de potasio y/o sodio, sales de metales alcalinos, especialmente sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metales alcalinos, como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes, como sulfato de hierro(II), sulfato de hierro (II) y amonio, fosfato de hierro (II), enodioses, como ácido dihidroximaléico, benzoína y/o
30 ácido ascórbico así como sacáridos reductores, como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona.

Los iniciadores son empleados comúnmente en cantidades de hasta 10, preferiblemente 0,02 a 5 % en peso, referido al monómero que va a ser polimerizado.

Surfactantes y coloides protectores

35 En una forma preferida de operar, para la producción del látex de polímero están presentes, adicionalmente a los monómeros vinílicos, surfactantes donde 0,2 a 10 % en peso preferiblemente 0,3 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 3 % en peso de ellos exhibe grupos que son catiónicos permanentemente o son catiónicos mediante modificación del valor de pH. En una forma preferida de operar, los grupos catiónicos son elegidos de entre amonio, piridinio, sulfonio, fosfonio y imidazolio. Pueden estar presentes también adicionalmente o en lugar de ellos, coloides protectores.

40 En la producción de los polímeros empleados en las preparaciones acordes con la invención se emplea al menos un agente auxiliar dispersante, el cual puede mantener distribuidas de manera dispersa en la fase acuosa tanto las gotitas de monómero como también las partículas de polimerizado y garantiza de este modo la estabilidad de la dispersión acuosa de polimerizado generada. Como tales, entran en consideración tanto los coloides protectores empleados comúnmente para la ejecución de las polimerizaciones por emulsión acuosa por radicales libres como
45 también los emulsificantes.

Son por ejemplo coloides protectores adecuados los polivinilalcoholes, derivados de celulosa o copolimerizados que contienen vinilpirrolidona. En Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 411 a 420, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961 se encuentra una detallada descripción de otros coloides protectores adecuados.

5 Pueden emplearse también mezclas de emulsificantes y/o coloides protectores. Preferiblemente se emplean como agentes auxiliares dispersantes exclusivamente emulsificantes cuyos pesos moleculares relativos, a diferencia con los coloides protectores, están comúnmente por debajo de 1000. Ellos pueden ser tanto de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica. Evidentemente, en el caso del empleo de mezclas de sustancias superficialmente activas, los componentes individuales tienen que ser mutuamente compatibles. En general, los emulsificantes aniónicos son compatibles mutuamente y con emulsificantes no iónicos. Aplica también igualmente para emulsificantes catiónicos, mientras que mayormente los emulsificantes aniónicos y catiónicos no son compatibles mutuamente.

10 Son emulsificantes corrientes por ejemplo mono, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂), alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 50; radical alquilo: C₈ a C₃₆) así como sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico con alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, de radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alkilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alkilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alkilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈). En Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961 se encuentran otros emulsificante adecuados.

15 Como surfactantes no iónicos son adecuados por ejemplo los productos de reacción de alcoholes alifáticos o alkilfenoles con 6 a 20 átomos de carbono en la cadena alquilo, que pueden ser lineales o ramificados, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. La cantidad de óxido de alkileno es de aproximadamente 6 a 60 mol en un mol de alcohol. Además son adecuados los óxidos de alkilamina, mono o dialkylalcanolamidas, ésteres de ácidos grasos con polietilenglicoles, amidas de ácidos grasos etoxiladas, alkilpoliglicósidos, alkilglicolalcoxilatos y diglicolalcoxilatos o ésteres de sorbitan.

25 Los surfactantes que están presentes permanentemente en forma catiónica son por ejemplo compuestos de amonio cuaternario de la fórmula general NR⁷R⁸R⁹R¹⁰ con iones contrarios elegidos de entre el grupo consistente en halogenuros, sulfatos y mezclas de ellos, preferiblemente cloruro, donde R⁷ es un radical alquilo, cicloalquilo o alquenilo de cadena larga, ramificado o no ramificado, preferiblemente un radical alquilo C₁₂ a C₂₀ saturado o insaturado de número par o número impar, de modo particular preferiblemente un radical alquilo C₁₂, C₁₆ o C₁₈ saturado o mezclas de ellos y R⁸, R⁹ y R¹⁰ son radicales alquilo, cicloalquilo, alquenilo y/o arilo con 1 a 8 átomos de carbono de cadena corta, ramificados o no ramificados. Preferiblemente los radicales R⁸, R⁹ y R¹⁰ son elegidos de entre metilo, etilo, bencilo.

30 Por regla general, la cantidad de agentes dispersantes empleados es de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 3 % en peso, referido en cada caso la cantidad total de monómeros que van a ser polimerizados. Frecuentemente es favorable cuando la cantidad total del agente auxiliar dispersante es añadido al medio líquido de reacción antes del inicio de la polimerización por radicales libres. Además, puede añadirse ventajosamente al medio de reacción una parte o la cantidad total del agente auxiliar dispersante, también conjuntamente con los monómeros que van a ser polimerizados, en particular en forma de una emulsión acuosa de monómero, durante la polimerización. Se prefiere una combinación de agentes auxiliares dispersantes iónicos y no iónicos.

Reguladores

Como reguladores se emplean preferiblemente alcanotioles. Pueden emplearse también mezclas de varios reguladores.

40 Se emplean alcanotioles ramificados con una longitud de cadena C de C₁₀ a C₂₂. Se prefieren particularmente alcanotioles lineales, además se prefieren alcanotioles con una longitud de cadena de C₁₂ a C₂₂, en particular de C₁₂ a C₁₈. Como alcanotioles se mencionan n-decanotiol, n-dodecanotiol, tert.-dodecanotiol, n-tetradecanotiol, n-pentadecanotiol, n-hexadecanotiol, n-heptadecanotiol, n-octadecanotiol, n-nonadecanotiol, n-eicosantiol, n-docosantiol. De modo particular se prefieren alcanotioles lineales de un número par. Los alcanotioles pueden ser empleados también en mezcla.

45 Los alcanotioles son empleados comúnmente en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, en particular 0,25 a 2 % en peso referido al monómero que va a ser polimerizado. Comúnmente se emplean los alcanotioles junto con los monómeros de la polimerización.

Para el empleo como regulador se prefiere en particular tert.-dodecanotiol.

Ejecución de la polimerización en emulsión

50 La polimerización en emulsión ocurre comúnmente bajo exclusión de oxígeno, por ejemplo bajo atmósfera de nitrógeno o argón, a temperaturas en el rango de 20 a 200°C. De modo ventajoso las temperaturas de polimerización están en el rango de 50 a 130, en particular 70 a 95°C.

- En la polimerización por emulsión iniciada por radicales libres, para evitar la formación de coágulos en particular a elevadas temperaturas, es de cuidar que la mezcla de polimerización no entre en ebullición. Esto puede evitarse por ejemplo mediante la ocurrencia de la reacción de polimerización en una presión de gas inerte, la cual sea mayor que la presión de vapor de la mezcla de polimerización, por ejemplo 1,2 bar, 1,5 bar, 2 bar, 3 bar, 5 bar, 10 bar o aún más alta (en cada caso valores absolutos). La polimerización puede ser ejecutada en forma discontinua, semicontinua o continua. Frecuentemente, la polimerización o bien la dosificación de monómeros y regulador ocurre de manera semicontinua de acuerdo con el método de alimentación.
- De modo apropiado se eligen las cantidades de monómeros y agente dispersante de modo que se obtiene una dispersión al 30 a 80 % en peso del copolimerizado. Preferiblemente durante la polimerización se dosifica homogéneamente al recipiente de reacción, por lo menos una parte de los monómeros, iniciadores y dado el caso regulador (modo de operación de alimentación). Sin embargo, los monómeros y el iniciador pueden estar presentes también en el reactor y ser polimerizados, donde dado el caso tiene que enfriarse.
- Según una forma preferida de operar, se ejecuta la polimerización empleando un látex semilla. De modo apropiado, el látex semilla es producido comúnmente en la primera fase de polimerización, a partir de los polímeros que van a ser polimerizados. A continuación se añade la cantidad remanente de mezcla del monómero, preferiblemente de acuerdo al método de alimentación.
- La reacción de polimerización ocurre ventajosamente hasta una reacción de monómero > 95 % en peso, preferiblemente > 98 % en peso o > 99 % en peso.
- Frecuentemente es útil cuando la dispersión acuosa de polimerizado obtenida es sometida a una etapa de postpolimerización, para la reducción adicional de la cantidad de monómero que no reaccionó. Esta medida es conocida por los expertos (por ejemplo EP-B 3957, EP-B 28348, EP-B 563726, EP-A 764699, EP-A 767180, DE-A 3718 520, DE-A 3834734, DE-A 4232194, DE-A 19529599, DE-A 19741187, DE-A 19839199, DE-A 19840586, WO 95/33775 o US 4529753).
- Los látex estabilizados con cationes pueden ser obtenidos mediante reacción de látex aniónicos o no iónicos, con compuestos catiónicos, por ejemplo reacción de un látex SBR aniónico un producto de reacción de alquilaminopolioxitileno GB 2 221 913 A.
- Los látex estabilizados con cationes que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención pueden ser obtenidos también mediante un proceso de varias etapas según FR 02540127, en el cual se hace reaccionar el primero que todo un monómero que contiene nitrógeno con otro monómero, y se hace reaccionar este producto de reacción en una segunda etapa con un dieno y un monómero no iónico.
- Además, pueden emplearse de acuerdo con la invención látex estabilizados con cationes, los cuales son obtenidos dotando la superficie de un núcleo de polímero no iónico insoluble en agua, el cual es obtenido mediante polimerización en emulsión, con grupos iónicos por ejemplo sulfonio, amonio o sulfonato, como se manifiesta en US 4,337,185.
- En la etapa a) del método acorde con la invención para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas se mezcla el anteriormente ilustrado látex de polímero estabilizado con cationes con suspensiones acuosas de silicatos de placas aniónicos no transformados en hidrófobos, los cuales exhiben como iones contrarios iones de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, de modo que precipita el correspondiente nanocompuesto termoplástico de polímero-silicato de placas.
- Los silicatos de placas aniónicos no transformados en hidrófobos que pueden ser utilizados en la etapa a) del método acorde con la invención son elegidos de entre el grupo consistente en arcillas hinchables en agua, vermiculita, mica y mezclas de ellas. Entre las arcillas hinchables en agua se prefieren las esmectitas. De modo particular se prefieren las esmectitas elegidas de entre el grupo consistente en montmorillonitas, hectoritas, nontronitas, beidellitas, volconsoitas, saponitas, sauconitas, sobocktitas, esterensitas, sinforditas y mezclas de ellas, de entre las cuales se prefiere particularmente montmorillonita y hectorita. Pueden emplearse también mezclas de los mencionados silicatos de placas. Los mencionados silicatos de placas exhiben como iones contrarios iones de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. De este modo están en las capas intermedias de los mencionados silicatos de placas al menos uno, elegido de entre iones sodio e iones potasio, además iones calcio y/o iones magnesio. Sin embargo pueden estar presentes también otros iones que pueden ser intercambiados por cationes.
- De modo particular se prefiere la arcilla de montmorillonita, la cual en las capas intermedias exhibe iones sodio; sin embargo pueden estar presentes también adicionalmente pequeñas proporciones de iones que pueden ser intercambiados por cationes, como por ejemplo iones calcio.

En la etapa a) del método para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas se mezcla un látex de polímero estabilizado con cationes, con una suspensión acuosa del silicato de placas no iónico no transformado en hidrófobo.

5 Esta mezcla es ejecutada mediante la adición de una dispersión del correspondiente látex a una dispersión en agua del correspondiente silicato de placas aniónico. Esta adición es ejecutada a una temperatura de 20 a 100°C, preferiblemente 40 a 90°C, de modo particular preferiblemente 60 a 80°C. En una forma preferida de operar, la proporción de silicato de placas es de 0,5 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1 a 30 % en peso, referido a la suma de las masas de silicato de placas y polímero.

10 Adicionalmente a la dispersión del silicato de placas y la dispersión del látex, en la mezcla de las dos dispersiones puede estar presente también un ácido mineral elegido de entre el grupo consistente en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido nítrico. En ello, los mencionados ácidos minerales o mezcla de varios de los mencionados ácidos minerales son añadidos en solución acuosa, cuyas concentraciones son 0,1 a 5 normal, preferiblemente 0,2 a 2 normal, de modo particular preferiblemente 0,4 a 1 normal. Después de la adición completa de la dispersión de látex a la dispersión de silicato de placas se agita por 15 minutos a 3 horas, preferiblemente 30 minutos a 2 horas a la temperatura de adición. Después de terminada la reacción, se enfría la mezcla de reacción a una temperatura de 20 a 30°C. El correspondiente nanocompuesto de polímero-silicato de placas está presente ahora disperso en forma sólida en la correspondiente solución.

Etapa b)

20 Esta etapa del método acorde con la invención incluye el aislamiento y secado de los nanocompuestos termoplásticos obtenidos. Los nanocompuestos obtenidos en la etapa a) del método pueden ser aislados de acuerdo con métodos conocidos por los expertos. Por ejemplo los nanocompuestos pueden ser aislados por filtración, centrifugación o decantación de la solución. Así mismo el secado de los nanocompuestos obtenidos ocurre de acuerdo con métodos conocidos por los expertos, por ejemplo por calentamiento a temperaturas de 50 a 100°C, preferiblemente 60 a 90°C, donde la temperatura tiene que estar por debajo de la temperatura de fusión del polímero. El secado de los nanocompuestos puede ser ejecutado a presión atmosférica o una presión por debajo de la presión atmosférica, preferiblemente de ≤ 800 mbar, de modo particular preferiblemente ≤ 400 mbar.

Etapa c)

30 Los nanocompuestos secados de la etapa b) son impregnados en la etapa c) con al menos un compuesto orgánico que es líquido a 25°C y 1013 mbar. Para ello los nanocompuestos secos son cubiertos completamente con el correspondiente líquido orgánico. Los expertos conocen métodos adecuados.

Como líquidos orgánicos son adecuados aquellos que están presentes como líquidos a 25°C y una presión normal de 1013 mbar. Además, el punto de ebullición debería estar a temperaturas de ≤ 200 °C a una presión de 1013 mbar.

35 En una forma preferida de operar, el líquido orgánico es un hidrocarburo C₁-C₁₂. Dado el caso, éste puede exhibir al menos un grupo funcional elegido de entre el grupo consistente en grupos éter, cetona, aldehído, alcohol, y amino o halógeno.

Como ejemplos se mencionan alcanos como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, éteres como dimetiléter, dietiléter, tert.-butil-metiléter, alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, cetonas como acetona, compuestos aromáticos como benceno, tolueno o solventes halogenado, como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono.

40 Etapa d)

La etapa d) del método incluye la formación de espuma en el nanocompuesto impregnado en la etapa c) mediante reducción de la presión circundante y/o elevación de la temperatura.

Los líquidos orgánicos con los cuales fue impregnado el nanocompuesto en la etapa c), pasan del estado líquido al estado gaseoso por la reducción de la presión y/o elevación de la temperatura.

45 En la etapa d) se eleva la temperatura hasta 180°C, preferiblemente hasta 150°C, de modo particular preferiblemente hasta 120°C. En lugar de un aumento de la temperatura puede también reducirse la presión mientras permanece igual la temperatura. De acuerdo con la invención, puede reducirse la presión a ≤ 800 mbar, preferiblemente a ≤ 400 mbar, de modo particular preferiblemente a ≤ 100 mbar. También es posible ejecutar simultáneamente una elevación de la temperatura y una reducción de la presión. Puede ejecutarse una elevación de la temperatura de modo que las partículas impregnadas de nanocompuesto estén presentes en un recipiente al cual

se le aplica vacío. Además es posible también que las partículas impregnadas del nanocompuesto sean introducidas en un líquido en ebullición, por ejemplo agua. Mediante la evaporación del líquido orgánico por la elevación de la temperatura y/o reducción de la presión se forma la espuma en las partículas de nanocompuesto.

5 Las partículas de nanocompuesto en forma de espuma tienen una densidad de 20 a 100 g/l, preferiblemente 30 a 80 g/l, de modo particular preferiblemente 40 a 60 g/l.

En una forma preferida de operar pueden mezclarse los nanocompuestos obtenidos en la etapa a) del método antes de la impregnación y formación de espuma, con otros homo o copolímeros que contienen monómeros vinílicos. De este modo pueden producirse espumas de nanocompuestos, que exhiben una baja proporción de silicatos de placas. Preferiblemente como homo o copolímeros se emplean polímeros termoplásticos, por ejemplo poliestireno.

10 La presente invención se refiere también a una espuma termoplástica de nanocompuestos de polímero-silicato de placas, que contienen al menos un polímero que es producido mediante polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, donde 0,2 a 10 % en peso, preferiblemente 0,3 a 7 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 5 % en peso de ellos exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que mediante modificación del valor de pH son catiónicos y dado el caso surfactantes, donde 0,2 a 10 % en peso, preferiblemente 0,3 a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 3 % en peso de ellos exhiben grupos que son permanentemente catiónicos o que mediante modificación del valor de pH son catiónicos, y silicatos de placas no transformados en hidrófobos elegidos de entre el grupo consistente en esmectitas, vermiculitas, mica y mezclas de ellos.

20 Además, la presente invención se refiere a un método para la producción de nanocompuesto termoplástico de polímero-silicato de placas, el cual exhibe las siguientes etapas

25 i) producción de látex de polímero estabilizado con cationes mediante reacción de monómeros elegidos de entre el grupo consistente en 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, etil-2-vinilpiridina, 1-bencil-4-vinilpiridina, 1,2-dimetil-5-vinilpiridina, 1-metil-2-vinilquinolina, N-vinil-N-metilimidazol, 1-vinil-3-metilbencilimidazol, estireno, metilestireno, viniltolueno, monocloroestireno, metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, 2-etilhexil-, hydroxyetil-, hydroxypropil- o glicidil-acrilato, acrilamida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metoximetil-acrilamida o -metacrilamida y mezclas de ellos

30 con 0,2 a 10 % en peso de un monómero que exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o se convierten en catiónicos mediante modificación del valor de pH, elegido de entre el grupo consistente en N-vinilimidazol y sus sales, y mezclas de ellos, donde adicionalmente a los monómeros vinílicos están presentes surfactantes, donde 0,2 a 10 % en peso de ellos exhiben grupos que son permanentemente catiónicos o se convierten en catiónicos mediante modificación del valor de pH

ii) mezcla de los látex catiónicos así obtenidos con suspensiones acuosas de silicatos aniónicos de placas, que como iones contrarios exhiben iones de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, con lo cual precipitan los correspondientes nanocompuestos de polímero-silicato de placas y

35 iii) dado el caso aislamiento y secado del nanocompuesto obtenido.

Los monómeros cationógenos pueden estar presentes también en forma cuaternaria. La transformación en forma cuaternaria ocurre en los monómeros arriba mencionados dado el caso mediante el empleo de cloruro de metilo, sulfato de metilo o sulfato de dietilo.

40 Los polímeros que reaccionan con las suspensiones acuosas de los silicatos de placas, se distingue porque pueden formar espumas y exhiben propiedades termoplásticas. Los polímeros no exhiben ninguna propiedad elastomérica.

En una forma preferida de operar, los nanocompuestos de polímero-silicato de placas obtenidos en la etapa ii) se mezclan con otros homo o copolímeros que contienen monómeros vinílicos. De este modo pueden producirse nanocompuestos que exhiben una baja proporción de silicato de placas. Preferiblemente como homo o copolímeros se emplean polímeros termoplásticos, por ejemplo poliestireno.

45 La producción de látex de polímero ocurre como ya se describió en el método para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas. También respecto a la mezcla en la etapa ii), el aislamiento y el secado en la etapa iii) y los silicatos de placas, se hace referencia al método para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas.

50 Los nanocompuestos de polímero-silicato de placas que pueden ser producidos de acuerdo con la invención, pueden ser aislados y secados después de su producción en la etapa iii). Esta etapa es opcional.

La presente invención se refiere también a un nanocompuesto termoplástico de polímero-silicato de placas que contiene un polímero el cual es producido mediante polimerización por radicales libres de monómeros elegidos de entre el grupo consistente en 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, etil-2-vinilpiridina, 1-bencil-4-vinilpiridina, 1,2-dimetil-5-vinilpiridina, 1-metil-2-vinilquinolina, N-vinil-N-metilimidazol, 1-vinil-3-metilbencilimidazol, estireno, metilestireno, 5 viniltolueno, monocloroestireno, metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, 2-etilhexil-, hidroxietil-, hidroxipropil- o glicidil-acrilato, acrilamida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metoximetil-acrilamida o -metacrilamida y mezclas de ellos con 0,2 a 10 % en peso de un monómero que exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que se convierten en catiónicos mediante modificación del valor de pH, elegidos de entre el grupo consistente en N-vinilimidazol y sus sales, y mezclas de ellos y silicatos de placas elegidos de entre el 10 grupo consistente en esmectitas, vermiculitas, mica y mezclas de ellos.

Ejemplos:

Producción de un látex catiónico:

La determinación del tamaño de partícula del polimerizado ocurre mediante la dispersión de luz según ISO 13321 con un Malvern Autosizer C sobre muestras al 0,01 % en peso.

15 Instructivo general de ensayo:

El recipiente de polimerización es llenado con las respectivas muestras y calentado a 75°C. Después se colocan en dos adiciones, separadas simultáneamente partiendo de un periodo de 2 horas de las respectivas adiciones 1 y dentro de 2,5 horas de las respectivas adiciones 2 manteniendo la temperatura en el recipiente de polimerización. Después de terminada la adición 2 se agita por 1 hora manteniendo la temperatura. Después se enfría a 25°C, a 20 continuación se añaden 4,05 g de un ácido sulfúrico al 37 % en peso en agua, se agita por otros 15 minutos y se añaden dentro de un periodo de 30 minutos 3,43 g de una solución acuosa al 70 % en peso de tert.-butilhidroperóxido y 1,2 g de hidroximetanosulfonato de sodio. A continuación se añaden 80 g de una solución acuosa al 30 % en peso de cocoamidopropilbetaína.

Ejemplo 1:

25 Muestra:

	330 g	agua
	55,2 g	solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminoetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF- AG)
30	126,6 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca de la BASF-AG)
	18,6 g	metilsulfato de N-vinilimidazolinio
	0,6 g	diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

Alimentación 1:

	96 g	agua
35	579,6 g	estireno
	80,0 g	solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida
	82,2 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca de la BASF-AG)
40	27,3 g	de una solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF-AG)

Alimentación 2:

120 g agua

ES 2 383 321 T3

2,34 g diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

El contenido de materia seca de la dispersión está en 43 %. El tamaño de partícula determinado mediante la dispersión de luz está en 71 nm. El valor de pH es de 6,1.

Ejemplo 2:

5	Muestra:	
	330 g	agua
	55,2 g	solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF- AG)
10	126,6 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca de la BASF-AG)
	0,6 g	diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

Alimentación 1:

	96 g	agua
	579,6 g	estireno
15	8,4 g	dimetilaminoetilmetacrilato
	80,0 g	solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida
	82,2 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca BASF-AG)
20	27,3 g	de una solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF-AG)

Alimentación 2:

120 g agua

2,34 g diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

25 El contenido de materia seca de la dispersión está en 43 %. El tamaño de partícula determinado mediante la dispersión de luz está en 67 nm. El valor de pH es de 6,5.

Ejemplo 3:

Muestra:

	330 g	agua
30	55,2 g	solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF- AG)
	126,6 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca de la BASF-AG)
	0,6 g	diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

Alimentación 1:

35	96 g	agua
----	------	------

ES 2 383 321 T3

	579,6 g	estireno
	8,4 g	dimetilaminopropilmetacrilamida
	80,0 g	solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida
5	82,2 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca BASF-AG)
	27,3 g	de una solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF-AG)

Alimentación 2:

	120 g	agua
10	2,34 g	diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

El contenido de materia seca de la dispersión está en 43 %. El tamaño de partícula determinado mediante la dispersión de luz está en 77 nm. El valor de pH es de 6,6.

Ejemplo 4:

Muestra:

15	330 g	agua
	55,2 g	solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF-AG)
	126,6 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca de la BASF-AG)
20	0,6 g	diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

Alimentación 1:

	96 g	agua
	579,6 g	estireno
	8,4 g	1-vinilimidazol
25	80,0 g	solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida
	82,2 g	solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca de la BASF-AG)
	27,3 g	de una solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF-AG)

30 Alimentación 2:

	120 g	agua
	2,34 g	diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano)

El contenido de materia seca de la dispersión está en 43 %. El tamaño de partícula determinado mediante la dispersión de luz está en 65 nm. El valor de pH es de 6,2.

35 Ejemplo 5:

Muestra:

- | | | |
|---|---------|---|
| | 92 g | agua |
| | 43,5 g | solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca BASF-AG) |
| 5 | 129,3 g | solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca de la BASF-AG) |
| | 18,6 g | metilsulfato de N-vinilimidazolinio |
| | 0,6 g | diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano) |

Alimentación 1:

- | | | |
|----|---------|--|
| 10 | 175 g | agua |
| | 219 g | estireno |
| | 359,1 g | n-butilacrilato |
| | 80,0 g | solución acuosa al 15 % en peso de metacrilamida |
| 15 | 82,2 g | solución acuosa al 20 % en peso de un alcohol graso etoxilado (Lutensol AT 18, marca BASF-AG) |
| | 27,3 g | una solución acuosa al 40 % en peso de un oleilaminetoxilato cuaternario (Lipamin OK, marca de la BASF-AG) |

Alimentación 2:

- | | | |
|----|--------|---|
| | 87 g | agua |
| 20 | 2,34 g | diclorhidrato de 2-azobis(2-amidinopropano) |

El contenido de materia seca de la dispersión está en 49 %. El tamaño de partícula determinado mediante la dispersión de luz está en 90 nm. El valor de pH es de 6,2.

Introducción de grupos funcionales 1:

Se emplea la dispersión del ejemplo 1.

- 25 Se dispersan 40 g de montmorillonita de sodio (cloisita Na⁺) en 2940 g de agua. Se calienta la solución a 75°C, antes de añadir 448 g de la dispersión GK 201/104 dentro de un intervalo de tiempo de 10 minutos. Después de que se ha añadido 70 % de esta dispersión, se eleva la viscosidad de la solución y comienza a precipitar el material compuesto de polímero-arcilla. Después de la completa adición de la dispersión, se enfría la solución a temperatura ambiente y se aísla el producto mediante filtración.
- 30 Se determina el contenido de materia mineral en 24,5 % mediante análisis gravimétrico térmico (TGA). El análisis gran angular de rayos X manifiesta una estructura de incorporación con una reducción de la separación promedio entre capas de 1,2 a 1,7 nm.

Introducción de grupos funcionales 2:

Se emplea una dispersión del ejemplo 2.

- 35 Se dispersan 35 g de montmorillonita de sodio (cloisita Na⁺) en 2940 g de agua. Se calienta la solución a 75°C, antes de añadir una mezcla de 151 g de la dispersión GK 201/105 y 20,4 g de HCl (concentración: 0,6 n HCl) dentro de un intervalo de tiempo de 10 minutos. Una vez que ha terminado la adición de la mezcla a la suspensión de arcilla, se mantiene la mezcla a esta temperatura por aproximadamente 1 hora, antes de enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Finalmente se aísla el producto mediante filtración. Se determina el contenido de materia

mineral en 30,6 % mediante análisis gravimétrico térmico (TGA). El análisis gran angular de rayos X manifiesta una estructura de incorporación con una reducción de la separación promedio entre capas de 1,2 a 1,8 nm.

5 Los lotes así producidos de nanocompuestos de polímero-silicato de placas son pulverizados por medio de un molino de laboratorio y mezclados con poliestireno 148 G (BASF Aktiengesellschaft). Se ejecuta la extrusión en un extrusor de tornillos gemelos a 195°C. El contenido de materia mineral del producto final es determinado en 3,2 % (introducción de grupos funcionales 1) o bien 2,9 % (introducción de grupos funcionales 2).

Ejemplos para la producción de espumas de nanocompuesto:

1. Producción de la dispersión

Las dispersiones de látex son producidas como se ilustró previamente.

10 2. Precipitación

En un vaso de precipitados de 600 ml se colocan 2,68 g de Microfloc S (BASF Aktiengesellschaft) en 250 ml de agua desionizada, de modo que surge una suspensión al 10 % del silicato de placas. Se agita esta mezcla básicamente por aproximadamente 12 horas para lograr una buena dispersión del silicato de placas.

15 En un vaso de precipitados de 250 ml se colocan 23,81 g de la dispersión del ejemplo 2 en 80 ml de agua desionizada, de modo que se obtiene un látex aproximadamente al 10 %. Se agita brevemente el látex así diluido para asegurar la homogeneidad.

20 A continuación se añade el látex así diluido bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente a la suspensión de silicato de placas, con lo que inmediatamente surge un fino precipitado. Se agita adicionalmente durante al menos 1 hora y a continuación se separa por filtración el precipitado. El rendimiento del precipitado así separado es de aproximadamente 85 %. El precipitado separado por filtración es secado a continuación por 24 horas en el armario de vacío a 60°C. De modo alternativo, en la separación puede ocurrir por sedimentación o ultrafiltración.

3. Formación de espuma

25 El nanocompuesto de poliestireno que contiene el silicato de placas al 22,2 % en peso secado después de 2. es comprimido en caliente a continuación y cortado en placas de un tamaño de 10 x 5 mm y 2 mm de espesor. Estas son colocadas por 311 horas en pentano, donde la absorción de pentano es de 10,9 % en peso. Se produce a continuación en agua en ebullición la espuma de los nanocompuestos de poliestireno así cargados con pentano. La necesidad de la espuma del nanocompuesto es de 50 g/l (ver figura 1).

De modo alternativo se mezclan los nanocompuestos producidos según 2. con cualquier cantidad de homopolímeros de poliestireno y con ello se producen espumas de nanocompuesto con baja proporción de silicato de placas.

30

35

40

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de espumas de nanocompuestos de polímero-silicato de placas, caracterizado porque exhibe las siguientes etapas
- 5 a) mezcla de látex de polímero estabilizado con cationes con suspensiones acuosas de silicatos de placas aniónicos no transformados en hidrófobos, los cuales como iones contrarios exhiben iones de metales alcalinos y/o iones de metales alcalinotérreos, con lo cual precipitan los correspondientes nanocompuestos termoplásticos de polímero-silicato de placas.
- b) aislamiento y secado del nanocompuesto termoplástico obtenido
- c) impregnación del nanocompuesto seco con al menos un compuesto orgánico que es líquido a 25°C y 1013 mbar y
- 10 d) formación de espuma del nanocompuesto impregnado mediante reducción de la presión y/o elevación de la temperatura.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el nanocompuesto obtenido en la etapa a) del método, antes de la impregnación y formación de espuma, es mezclado con otros homo o copolímeros que contienen monómeros vinílicos.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la etapa a) la fracción de silicato de placas es de 0,5 a 50 % en peso, referida a la suma de las masas de silicato de placas y polímero.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el látex de polímero es producido mediante polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, donde 0,2 a 10 % en peso de ellos exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que se convierten en catiónicos mediante modificación del valor de pH.
- 20 5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque adicionalmente a los monómeros vinílicos, están presentes surfactantes, donde 0,2 a 10 % en peso de ellos exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que se convierten en catiónicos mediante modificación del valor de pH.
6. Método según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque los grupos catiónicos son elegidos de entre el grupo consistente en amonio, piridinio, sulfonio, fosfonio e imidazolio.
- 25 7. Método según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los silicatos aniónicos de placas son elegidos de entre el grupo consistente en esmectitas, vermiculitas, mica y mezclas de ellos.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque las esmectitas son elegidas de entre el grupo consistente en montmorillonitas, hectoritas, nontronitas, beidelitas, volconscoitas, saponitas, sauconitas, sobocktitas, esterensitas, sinforditas y mezclas de ellas.
- 30 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el al menos un líquido orgánico es un hidrocarburo C₁-C₁₂.
10. Espuma de nanocompuestos termoplásticos de polímero-silicato de placas, que contiene al menos un polímero el cual es producido mediante polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, donde 0,2 a 10 % en peso de ellos exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que se convierten en catiónicos mediante la modificación del valor de pH y dado el caso surfactantes, donde 0,2 a 10 % en peso de ellos exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que se convierten en catiónicos mediante la modificación del valor de pH, y los silicatos de placas no transformados en hidrófobos son elegidos de entre el grupo consistente en esmectitas, vermiculitas, mica y derivados de ellos.
- 35 11. Método para la producción de nanocompuestos termoplásticos de polímero-silicato de placas, caracterizado porque exhibe las siguientes etapas
- 40 i) producción de látex de polímero estabilizado con cationes mediante la reacción de monómeros elegidos de entre el grupo consistente en 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, etil-2-vinilpiridina, 1-bencil-4-vinilpiridina, 1,2-dimetil-5-vinilpiridina, 1-metil-2-vinilquinolina, N-vinil-N-metilimidazol, 1-vinil-3-metilbencilimidazol, estireno, metilestireno, viniltolueno, monocloroestireno, metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, 2-etilhexil-, hidroxietil-, hidroxipropil- o glicidil-acrilato, acrilamida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metoximetil-acrilamida o metacrilamida y mezclas de ellos con 0,2 a 10 % en peso de un monómero que exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que se convierten en catiónicos mediante la modificación del valor de pH, elegido de
- 45

entre el grupo consistente en N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N-vinilimidazol y sus sales y mezclas de ellos, donde adicionalmente a los monómeros vinílicos están presentes surfactantes donde 0,2 a 10 % en peso de ellos exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o que se convierten en catiónicos mediante modificación del valor de pH,

- 5 ii) mezcla del látex catiónico así obtenido con suspensiones acuosas de silicatos aniónicos de placas no transformados en hidrófobos, los cuales como iones contrarios exhiben iones de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos, con lo cual precipitan los correspondientes nanocompuestos de polímero-silicato de placas y

iii) dado el caso aislamiento y secado del nanocompuesto obtenido.

- 10 12. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque después de la etapa ii) los nanocompuestos de polímero-silicato de placas son mezclados con otros homo o copolímeros que contienen monómeros vinílicos.

- 15 13. Nanocompuesto termoplástico de polímero-silicato de placas que contiene al menos un polímero que es producido mediante polimerización por radicales libres de monómeros elegidos de entre el grupo consistente en 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, etil-2-vinilpiridina, 1-bencil-4-vinilpiridina, 1,2-dimetil-5-vinilpiridina, 1-metil-2-vinilquinolina, N-vinil-N-metilimidazol, 1-vinil-3-metilbencilimidazol, estireno, metilestireno, viniltolueno, monocloroestireno, metil-,
20 etil-, propil-, isopropil-, butil-, 2-etilhexil-, hidroxietil-, hidroxipropil- o glicidil-acrilato, acrilamida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida, N-metoximetil-acrilamida o -metacrilamida y mezclas de ellos con 0,2 a 10 % en peso de un monómero que exhibe grupos que son permanentemente catiónicos o pueden convertirse en catiónicos mediante modificación del valor de pH, elegidos de entre el grupo consistente en N-vinilimidazol y sus sales y mezclas de ellos y silicatos de placas elegidos de entre el grupo consistente en esmectitas, vermiculitas, mica no transformadas en hidrófobas, y mezclas de ellos.

ES 2 383 321 T3

